



HAL
open science

Vers un modèle générique 3D de la photochimie des atmosphères : de la Terre primitive aux exoplanètes

Adam Jaziri

► **To cite this version:**

Adam Jaziri. Vers un modèle générique 3D de la photochimie des atmosphères : de la Terre primitive aux exoplanètes. Astrophysique [astro-ph]. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0207 . tel-03412754v2

HAL Id: tel-03412754

<https://theses.hal.science/tel-03412754v2>

Submitted on 3 Nov 2021

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

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

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

THÈSE

soutenue le 14 septembre 2021 pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences physiques et de l'ingénieur

de l'Université de Bordeaux

Spécialité : Astrophysique

par Adam Yassin JAZIRI

Vers un modèle générique 3D de la photochimie des atmosphères : de la Terre primitive aux exoplanètes

Membres du jury :

M. Jean-Christophe LOISON	Directeur de recherche, ISM, Bordeaux	Président du jury
Mme. Sandrine GUERLET	Chargée de recherche, LMD, Paris	Rapportrice
Mme. Yamila MIGUEL	Assistant Professor, Leiden Observatory, Pays-Bas	Rapportrice
Mme. Nathalie CARRASCO	Professeure, LATMOS, observatoire, UVSQ	Examinatrice
M. Franck SELSIS	Directeur de recherche, LAB, Bordeaux	Directeur de thèse
M. Jérémy LECONTE	Chargé de recherche, LAB, Bordeaux	Co-encadrant de thèse
M. Benjamin CHARNAY	Chargé de recherche, LESIA, Meudon	Invité

Thèse préparée au sein du
Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux
Université de Bordeaux

Table des matières

Résumé	7
Introduction	9
1 La photochimie	13
1.1 Cinétique chimique	14
1.1.1 Vitesse de réaction	14
1.1.2 Constante de vitesse	14
Loi d'Arrhénius	15
Réactions à trois corps	15
Réactions inverses	16
1.2 Les photolyses	17
1.2.1 Fréquence de photolyse	18
1.2.2 Sections efficaces	19
1.2.3 Transfert radiatif	20
Absorption	21
Émission	22
Diffusion	24
2 Modèle d'atmosphère générique	27
2.1 Les modèles d'atmosphère 3D	28
2.2 Structure	29
2.2.1 Dynamique	30
2.2.2 Physique	30
2.2.3 Chimie	31
2.3 Traceurs	32
2.4 Conditions aux limites chimiques	32
2.4.1 Haute atmosphère	32
2.4.2 Basse atmosphère	33
2.5 Réseaux chimiques	33
2.5.1 Lecture du réseau	34
2.5.2 Réseau terrestre	34

	Cycle de Chapman	35
	Cycle catalytique des hydroxydes	35
	Cycle catalytique des oxydes d'azote	36
	Oxydation de la troposphère	36
2.5.3	Réseau archéen	37
2.6	Photolyse	38
2.6.1	Taux de photolyse	38
2.6.2	Taux de chauffage photochimique	38
2.6.3	Tables pour les photolyses	39
2.6.4	Photolyses dans le modèle	43
2.7	Chauffage par les photolyses	46
2.7.1	Tables de k-coefficients	48
2.7.2	k-coefficients dans le modèle	49
2.7.3	Effet de serre de l'ozone	50
2.7.4	Passage au modèle 3D	51
3	Atmosphère oxygénée autour d'une naine rouge	53
3.1	Le système TRAPPIST-1	55
3.1.1	L'étoile	55
3.1.2	Les planètes	56
3.2	De la Terre à TRAPPIST-1e	57
3.3	Effets moyens	59
3.3.1	Température	59
3.3.2	Ozone	61
3.4	Effet saisonniers	62
3.5	Vitesse de rotation et circulation	63
3.6	Observations	66
3.6.1	Spectre en transmission	68
3.6.2	Inversion de données et effets verticaux	69
3.6.3	Détection par le JWST	72
4	Climat de la Terre il y a 2,4 milliards d'années	75
4.1	Contexte	76
4.1.1	D'une atmosphère riche en carbone à un atmosphère riche en oxygène	76
4.1.2	Les phénomènes de glaciations à grande échelle	79
4.2	Modèle de flux pour la biosphère	81
4.2.1	Sol	81
4.2.2	Océan	82
4.2.3	Atmosphère	83
4.3	États d'équilibre	85
4.4	Modèle d'évolution temporelle	87

4.5	Modèle atmosphérique	89
4.6	L'oxydation du méthane	90
4.6.1	Une fonction du méthane et de l'oxygène	91
4.6.2	Du modèle 1D au modèle 3D	92
4.6.3	Dépendances verticales	94
4.6.4	Ozone	94
4.6.5	Effets de la température surface	96
4.7	Évolution temporelle et conséquence du modèle atmosphérique	101
4.7.1	Contribution atmosphérique	101
4.7.2	États d'équilibre	102
4.7.3	Évolution temporelle	103
4.8	Sur-oxygénation	104
4.8.1	Ajustements du modèle dynamique	104
4.8.2	Évolution temporelle	106
	Intensité de la sur-oxygénation	106
	Épisodes de sur-oxygénation	107
	Variabilité de la sur-oxygénation	107
	Évolution du méthane	109
4.8.3	Fractionnement isotopique du carbone	109
4.9	Oxygénation autour d'une naine rouge	111
	Conclusion & Perspectives	115
	Table des figures	121
	Liste des tableaux	126
A	Réseaux chimique pour la Terre actuelle	129
B	Réseaux chimique pour la Terre primitive	133
C	Chemin réactionnel de l'oxydation du méthane	138
D	Simulations et paramètres	141
D.1	Paramètres numériques	141
D.2	Conditions aux limites	141
D.3	Spectres	142
D.4	Tables de k-distributions	143
D.5	Simulations Terre actuelle	144
D.6	Irradiance	145
D.7	Simulations TRAPPIST-1e	146
E	Traceurs	147

F	Lecture du réseau chimique	150
G	Table de photolyse	153
H	Options pour le module chimique	156
I	Configurations pour les k-coefficients	158
I.1	Cas 1	158
I.2	Cas 2	159
I.3	Cas 3	160
I.4	Cas 4	160
	Bibliographie	161

"I'll tell you one thing about the universe, though. The universe is a pretty big place. It's bigger than anything anyone has ever dreamed of before. So if it's just us... seems like an awful waste of space. Right ?" **Eleanor Arroway, Contact 1997**

Remerciement

La beauté de l'espace a fait longtemps pétiller mes yeux d'enfant et continue encore de me surprendre. C'est un peu comme de la magie pour moi et me voilà aujourd'hui de l'autre côté du rideau à inventer de nouveaux tours. Mais le chemin a été long et si j'en suis là c'est grâce aux nombreuses rencontres et au soutien de nombreuses personnes que j'aimerais remercier.

Je remercie Jean-Christophe Loison qui m'a chaleureusement invité à mettre un pied dans le milieu de la recherche. Il m'a présenté à Valentine Wakelam que je souhaite remercier tout particulièrement pour m'avoir accompagné lors de mes premiers pas dans la recherche et m'avoir toujours aiguillé judicieusement. Ce fut un réel plaisir de travailler à ses côtés, de bénéficier de son aide et de ses conseils et de découvrir le film "Contact".

Merci au Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux de m'avoir accueilli plus d'une fois pour parfaire ma formation d'astrophysicien. Et merci à Annick Caperan, Cécile Arnaudin et Nathalie Le Roux pour tout le travail administratif que j'ai pu leur apporter mais qu'elles ont toujours réalisé avec bonne humeur, ainsi qu'à l'attention portée au bien-être des jeunes personnels du laboratoire.

Un grand merci à Franck Selsis, Jérémy Leconte et Benjamin Charnay qui en tant que directeur ou co-encadrant de thèse m'ont tous énormément apporté, d'un point de vue scientifique mais également pour mon développement personnel. Je m'estime chanceux d'avoir bénéficié de leur encadrement. Merci à Franck Selsis pour les discussions toujours riches autant sur le plan scientifique que culturel. Merci à Jérémy Leconte, qui malgré ses nombreux projets associés à divers thèse ou postdoctorats a été très présent et m'a consacré énormément de temps à chaque fois que je suis venu l'embêter. J'apporterai les chocolatinas bon gré mal gré ! Et merci à Benjamin Charnay de m'avoir permis de garder un pied dans l'astrobiologie et de m'avoir suivi jusqu'au bout de ce projet malgré mon départ à Bordeaux.

Je remercie Naila Chaouche, Lora Jovanovic et Lorenzo Carré. Une rencontre à la SFE ainsi qu'au RED 2019 qui a mené à une collaboration pour l'organisation des EJC 2019. Une très bonne expérience où je me suis bien amusé avec vous, j'en garde de très bons souvenirs et je vous souhaite plein de réussite pour votre thèse et pour la suite. De même, beaucoup de belles rencontres à l'école d'automne ARES, une bonne formation dans une belle ambiance. Merci aux organisateurs. J'ai hâte de retrouver rapidement tout ce beau monde au cours de la prochaine édition.

Pour en arriver là, ça a aussi été des conseils et une aide à première vue anodins mais qui ont pourtant fait la différence pour moi. C'est pourquoi je souhaite remercier mon professeur de math de lycée Mr. Carcone pour m'avoir conseillé de partir en PCSI plutôt qu'en MPSI ainsi que mon professeur de physique de PC* Mr. Potier et ma professeure de chimie de PC* Mme Bessy sans qui je n'aurais pu intégrer l'ENS Cachan et faire de la recherche.

Je souhaite remercier les Braineurs : Zoufi, Gab, Chu, Francouille, Quecle, Thugo, Lothar, Lucki, B et Jilou. Quatre années de folie à l'ENS et toujours un plaisir de retrouver la fine équipe à n'importe quelle occasion. Tout mon soutien aux collègues de thèse !

Je souhaite également remercier Margaux, Stephane, Clotilde, Maxime, Lorène et Louis. Handballeuses, handballeurs, responsables aux Bureau Des Sports mais avant tout des amis précieux qui m'ont ouvert les portes de leur maison plus d'une fois et qui sont toujours prêts à le refaire. Merci tout particulièrement à Margaux et Clotilde pour m'avoir supporté jusqu'ici. Promis une fois docteur je vous taquinerai deux fois plus ! Quel bonheur d'aller vous retrouver à l'autre bout du monde pour passer ne serait-ce qu'une journée avec vous, surtout en plein milieu d'une thèse. Mais la prochaine fois c'est à mon tour de vous inviter, alors bienvenues en Suisse. Margaux, je me tiendrai toujours prêt à raccrocher pour ouvrir notre magasin de jeux de société !

Ces trois ans de thèse n'auraient pas été les mêmes sans les nombreux doctorants et postdoctorants du LAB : William, Jordan, Maxime, Baptise, Sacha, Lars, Nuria, Yoan, Jean Paul, Benjamin, Angèle, Laia, Laure, Takanori, Tiziano, Aurélien, César, Mélisse, et tous ceux que j'oublie... Merci pour ces moments de détente si précieux au cours d'une thèse. Comment oublier les voix magnifiques de Laia et Nuria que ce soit en karaoké ou en concert, les lancer d'avion en papier du troisième étage avec notre expert aviateur Maxime, les LAN chez William avec Baptiste et Maxime sans oublier Francis La lan jusqu'à 6h du matin accompagné d'Aurélien et JP, les chutes à la patinoire avec notre coach artistique Laure, les cours de karaté avec le maître japonais Takanori, les parties de tennis de table endiablées aux heures les plus incongrues avec mon partenaire et professeur Baptiste, les soirées jeux de société dont les pérudo en salle hawaii avec les travailleurs tardifs ou encore les trois parties de catane avec William et César pour une victoire chacun (rien de mieux pour rester en bons termes !) et la victoire inattendue des Boxers de Bordeaux contre les Brûleurs de loup qui me permettra de charrier à vie Mélisse (et ça, ça n'a pas de prix !).

J'en profite pour souhaiter bon courage à la relève des jeunes doctorants du LAB. Par les grands pouvoirs qui me sont conférés je lègue à Benjamin la responsabilité de faire vivre l'animation au sein des doctorants et postdoctorants du LAB. Ne laisse pas s'éteindre après les nombreux départs la flamme que nous avons fait brûler si fort. Je souhaite à Angèle la plus grande réussite artistique et de mener à bout son projet qu'il me tarde déjà de pouvoir contempler. Ce fut une belle surprise en fin de thèse de rencontrer quelqu'un avec qui partager un intérêt pour la culture japonaise. Merci, j'espère que la vie te sourira toujours. Et s'il manque des kinders, je suis innocent...

Merci beaucoup à César et Gaele, des personnes adorables qui ont été là pour moi quand j'en ai eu besoin. Je leur suis très reconnaissant. Hâte de vous retrouver en Suisse.

Merci Baptiste, rare élu avec William à avoir été présent du début à la fin de ma thèse. Toujours là pour égayer une fin de journée en apportant le goûter avec des T-shirts plus beaux les uns que les autres. Dans tous les coups, même jusqu'au festival d'Angoulême, on ne s'ennuie pas à partager ses passions avec toi. Une personne au grand cœur, j'espère qu'on se retrouvera en Suisse !

Je ne dis pas merci au Docteur Papa William Pluriel. Un co-bureau des plus tyranniques. J'ai accusé trois ans de terreur à me faire racketter mes pièces jaunes et à déclarer ma flamme par e-mail à nombre de personnes. Mais quelle chance d'avoir partagé ce bureau avec toi ! Entre nos discussions des plus réfléchies aux plus absurdes ou celles des autres appréciant visiblement l'atmosphère de notre bureau (s'ils savaient...), l'animation était toujours au rendez-vous. Chevalier AOE, capitaine, chef jeune du LAB, vieux monsieur ou encore responsable pause café, tant de titre glorifiant accumulé mais malgré cela tu es resté un an de plus jusqu'au bout de ma thèse, notre bureau m'aurait semblé bien vide sans cela... Beaucoup de bons souvenirs qui ont rendu ces trois ans de thèse mémorable, même si tu as été très occupé les derniers mois de ma thèse, félicitation à toi et Eglantine pour le petit Léon (pas le paon) ! À quand la prochaine invitation chez toi ? À quand la prochaine sortie ? J'ai envie de dire, on organisera tout ça dans notre nouveau bureau en Suisse ! Merci infiniment.

Je ne remercie pas non plus ma vis-à-vis de bureau Mélisse pour les nombreux traumatismes qu'elle a apportés dans ma vie en si peu de temps, les rêves qu'elle m'a brisés et le confort d'un canapé à jamais perdu. Une rencontre à laquelle je ne m'attendais pas au cours de ma thèse. Pourtant dresser cette liste et tenter de cocher toutes les cases a été probablement la meilleure idée de ma thèse. Malgré elle, elle m'a rappelé quelque chose d'important. Deux ans qui ont fait de cette thèse un moment inoubliable. Merci de m'avoir accueilli moult fois sur ton canapé, une grande histoire d'amour ce canapé, je le regrette déjà. Merci d'avoir partagé ce billard malgré notre incompétence qui a valu quelques traces au plafond. Merci d'avoir partagé ton frigo et pour l'accueil toujours digne des plus grandes reines des étoiles. Merci pour mes oreilles, mes orteils et tous ce qui a pu être maltraité pendant les multiples escape game qui ont réussi à t'effrayer au point que j'en ai bien rigolé. Merci pour tout le reste qui serait trop long à énumérer mais qui est là dans un coin de ma tête et qui ont rendu cette thèse plus agréable et facile. Et surtout merci de m'avoir supporté, d'avoir été là pour moi et d'être une personne sur qui je peux compter, j'espère bien te le rendre un jour. N'oublie pas, ce n'est pas la bonne solution, ni le bon remède. La liste est encore longue et il me tarde de continuer à cocher les cases.

Encore merci Mélisse et Baptiste, mes partenaires d'évasion, au sens propre comme au figuré. Ils ont su être là quand j'en ai eu le plus besoin. Mais surtout ils ont réussi la lourde tâche de me supporter jusqu'au bout, même dans les pires moments, et ça c'est un exploit non démerité !

Enfin le plus grand des merci à toute ma famille ! C'est une présence de tous les jours qui a fait de moi qui je suis aujourd'hui. Deux mois par an mais pas des moindres, merci à ma grand-mère, mes tantes et mon oncle en Tunisie qui m'ont élevé comme leur propre fils et mes cousins et cousines avec qui j'ai grandi comme des frères et soeurs. Même si je grandis et m'éloigne, je me rappelle et ces moments me soutiennent dans les différentes épreuves que je rencontre.

Un merci très particulier à Célia et Kevin. On se connaît depuis près de 12 ans maintenant et pour moi vous faites partie de ma famille. À vos côtés rien ne me paraît impossible et vous avez encore été là pendant cette thèse pour m'accompagner. Merci Célia pour ces heures au téléphone si précieuses à ce moment-là et pleins de bisous à la petite Agathe ! Savoir que je peux compter sur vous à tout moment me suffit à affronter les aléas de la vie. Merci aussi à Dann, 12 ans que l'on se connaît également, des retrouvailles sur Bordeaux grâce à ma thèse, je te souhaite de pouvoir toujours continuer à tracer ton chemin vers ce qui te plaît.

Merci à mon grand frère Samy. Tout petit j'ai marché dans ses pas, je l'ai observé et appris à ses côtés. Il a été là pour me guider jusqu'à ce que je prenne mon propre chemin et je sais qu'il sera là prêt à me rattraper en cas de chute. C'est un véritable honneur d'être ton témoin de mariage et rien n'aurait pu me faire plus plaisir. Cette dernière année de thèse a été riche en naissance et me voilà aujourd'hui tonton, félicitation à toi et Sarah pour le petit Nael ! Il me tarde de le voir grandir. Merci à ma soeur jumelle Lilia. Bien que nos chemins aient divergé et que la complicité s'est perdue, je te souhaite de trouver la place qui te rendra heureuse. Tu sais où me trouver quand tu le souhaiteras. Si cette thèse m'a appris quelque chose c'est bien que malgré les difficultés, la vie et les personnes réservent toujours d'agréables surprises qu'il faut savoir saisir. Merci à ma petite soeur Mariam. Un peu trop chouchouté mais je lui rends bien, donc tout va bien ! Merci d'avoir été là pendant ces trois ans de thèse, sans ça je n'aurais eu personne à embêter le soir en rentrant. Bon courage pour la suite, je reste là même si je pars en Suisse.

Comment remercier mes parents qui sont toujours prêts à tout sacrifier pour leurs enfants, à donner sans rien attendre en retour. La personne que je suis aujourd'hui c'est grâce aux valeurs qu'ils m'ont transmises et ce travail c'est aussi leur travail. Ils ont toujours tout fait pour rendre mon quotidien et mes conditions de travail optimales, tout particulièrement pendant ces trois ans thèse. Aujourd'hui si je peux me débrouiller dans la vie et surmonter les obstacles en gardant le sourire c'est bien grâce aux nombreuses journées à bricoler avec mon père et à ses grands discours formateurs ainsi qu'à l'attention et l'amour quotidien de ma mère. J'espère un jour être capable de pouvoir leur rendre ne serait-ce qu'une fraction de ce qu'ils m'ont donnée et que cette thèse me mène vers ce chemin.

Résumé

Vers un modèle générique 3D de la photochimie des atmosphères : de la Terre primitive aux exoplanètes

L'étude des atmosphères planétaires a fait d'immenses progrès grâce à la généralisation des modèles hydrodynamiques 3D appelés GCM (Global Climate Models). La multiplication de ces modèles spécifiques à chaque planète du système solaire est un procédé d'étude qui atteint ses limites face à la grande diversité des exoplanètes. Il est nécessaire de développer des modèles génériques dans lesquels les différents paramètres associés à la planète, tels que son atmosphère, sa rotation, son orbite et son étoile, puissent être flexibles. D'autant plus que la synergie entre ces modèles et les observations est grandissante de par l'entrée dans une nouvelle phase pour les observations d'atmosphères exoplanétaires grâce au prochain lancement du JWST suivi du lancement d'ARIEL ainsi que de la construction de l'ELT. Le LMDZ générique est un GCM développé avec cet objectif. L'objectif de cette thèse a été de contribuer à l'amélioration de ce GCM par la mise en place d'un module flexible et générique de (photo)chimie qui lui faisait jusqu'alors défaut. Celui-ci permet de suivre l'évolution d'espèces chimiques connectées par un réseau de réactions et de photodissociations. Le couplage entre la chimie, la dynamique et le transfert de rayonnement est essentiel. Par exemple, il donne lieu sur Terre à la formation d'une couche d'ozone responsable de l'inversion de température stratosphérique, ce que le LMDZ générique peut reproduire grâce aux développements apportés. Cette nouvelle fonctionnalité du code a permis deux nouvelles études réalisées dans le cadre de cette thèse. Une première étude a été de tester la stabilité de l'atmosphère terrestre dans un contexte différent, sur une planète en rotation synchrone autour d'une étoile naine rouge. En nous plaçant dans le cas spécifique de l'exoplanète tellurique tempéré Trappist-1e qui fait partie des prochaines cibles du JWST, nous avons discuté quantitativement de l'observabilité d'une telle atmosphère. Puis nous avons étudié pour la première fois en 3D le rôle de la photochimie dans l'enrichissement de l'atmosphère terrestre en oxygène, qui date d'environ 2,5 milliards d'années. La photochimie résulte en une bistabilité de la composition atmosphérique pouvant expliquer un emballement rapide de la teneur en oxygène. Le lien étroit entre la photochimie et la température de surface au cours de cet emballement est discuté permettant ainsi d'affiner la compréhension globale du phénomène.

Mots clés : Atmosphères - Exoplanètes - Photochimie - Ozone - TRAPPIST-1 - Terre primitive

Abstract

Toward a generic 3D model for atmospheric photochemistry: from early Earth to exoplanets

The study of planetary atmospheres has made immense progress thanks to the generalization of 3D hydrodynamic models called GCM (Global Climate Models). The multiplication of these models specific to each planet of the solar system is a study process that reaches its limits face to the great diversity of exoplanets. It is necessary to develop generic models in which the different parameters associated with the planet, such as its atmosphere, its rotation, its orbit and its star, can be flexible. Especially since the synergy between these models and the observations is growing due to the entry in a new phase for the observations of exoplanetary atmospheres thanks to the next launch of the JWST followed by the launch of ARIEL and the construction of the ELT. The generic LMDZ is a GCM developed considering this purpose. The objective of this thesis was to contribute to the improvement of this GCM by the implementation of a flexible and generic module of (photo)chemistry which was missing until now. This module allows to follow the evolution of chemical species connected by a network of reactions and photodissociations. The coupling between chemistry, dynamics and radiation transfer is essential. For instance, it forms on Earth an ozone layer responsible for the stratospheric temperature inversion, which the generic LMDZ can reproduce thanks to the developments made. This new functionality of the code allowed two new studies to be carried out within the framework of this thesis. A first study was to test the stability of the Earth's atmosphere in a different context, on a planet in synchronous rotation around a red dwarf star. In the specific case of the temperate exoplanet Trappist-1e, which is one of the next JWST targets, we discussed quantitatively the observability of such an atmosphere. Then we studied for the first time in 3D the role of photochemistry in the oxygen enrichment of the Earth's atmosphere, which dates back about 2.5 billion years. Photochemistry results in a bistability of atmospheric composition that can explain a rapid runaway oxygen content. The close link between photochemistry and surface temperature during this runaway is discussed in order to refine the global understanding of the phenomenon.

Key words: Atmospheres - Exoplanets - Photochemistry - Ozone - TRAPPIST-1 - Early Earth

Introduction

On observe au sein du système solaire une diversité d'atmosphères auxquelles s'ajoute aujourd'hui une nouvelle richesse apportée par la multitude d'atmosphères découvertes autour d'exoplanètes. Il s'agit alors de comprendre la formation, la stabilité et l'évolution de l'ensemble de cette diversité d'atmosphère, ainsi que d'imaginer ce qu'il nous reste encore à découvrir. Pour ce faire, de nombreux modèles numériques ont été développés. La première étape a été de s'intéresser aux différentes atmosphères observées dans le système solaire. Des modèles 1D aux modèles 3D d'atmosphères planétaires, plusieurs modèles spécifiques ont vu le jour. Bien que les modèles 1D permettent d'estimer simplement et rapidement ce qu'un modèle 3D complexe et lourd peut réaliser, il apparait aujourd'hui qu'ils peuvent apporter des biais dans l'analyse des données atmosphériques observées (Pluriel et al. 2020; MacDonald et al. 2020; Lacy and Burrows 2020). Il devient essentiel de pouvoir compléter les études réalisées à l'aide de modèles 1D par des modèles 3D. Progressivement, ces modèles ont été adaptés pour étudier ces cas particuliers dans des conditions différentes proposées par certaines exoplanètes découvertes. De nos jours, il n'est plus possible de concevoir une telle méthode pour étudier la diversité grandissante des exoplanètes. C'est pourquoi les scientifiques se tournent vers des modèles uniques, développés pour être flexible et générique. Le développement de tels modèles nécessite d'être continu en adaptant le modèle pour le rendre de plus en plus complet. Le plus grand défi numérique et d'établir de tels modèles génériques et flexibles de plus en plus complexe en conservant un temps de calcul raisonnable à l'échelle humaine.

Le premier enjeu de cette thèse a été de contribuer au perfectionnement d'un modèle d'atmosphère générique déjà existant. Ce modèle, le *LMD generic*, principalement développé au Laboratoire de Météorologie Dynamique est un GCM (Global Climate Model, modèle hydrodynamique 3D) permettant de simuler l'évolution de champs 3D représentant des caractéristiques physico-chimiques de l'atmosphère et de la surface (circulation, température, changement de phase, nuages, transport de traceurs, couche de glace, ...) pour des planètes dont on peut simplement modifier les caractéristiques : rayon, gravité, paramètres d'orbite et de rotation, composition et pression de surface de l'atmosphère (pourvu qu'existent les données thermodynamiques et spectroscopiques des constituants), distribution spectrale d'énergie de l'étoile. Des versions non génériques de ce GCM, notamment les modèles développés pour Mars (Lefèvre et al. 2004) et Titan (Lebonnois et al. 2012), incluaient un module photochimique permettant de simuler la distribution de composés mineurs et leur évolution sous l'effet de photodissociations par le rayonnement UV et d'un réseau de réactions chimiques couplant ces constituants entre eux et avec les composés principaux de l'atmosphère. Ce module avait été développé spécifiquement pour le cas de l'atmosphère étudiée et était peu évolutif, les données cinétiques nécessaires étant "codées en dur" dans le programme. Intégrer la photochimie est toutefois nécessaire dans de nombreux cas pour une représentation réaliste d'une atmosphère et de ses observables. Certaines espèces en faible abondance peuvent présenter des signatures observables dans des fenêtres d'absorption ou d'émission non dominées par les gaz majoritaires. C'est par exemple le cas de l'ozone sur Terre entre 8 et 10 μm . Ces espèces traces peuvent être sensibles autant ou plus à la (photo)chimie qu'au transport au sein de

l'atmosphère. Comprendre leur distribution horizontale et verticale est important pour interpréter des observations. De plus, des espèces traces peuvent modifier la structure physique de l'atmosphère par leur rôle dans le transfert de rayonnement. C'est le cas de l'ozone dont la photodissociation par le rayonnement dans le proche UV produit le chauffage stratosphérique terrestre et qui contribue à l'effet de serre. On peut citer également des espèces résultant de la photolyse du méthane dans les atmosphères de Titan ou de planètes géantes, comme l'acétylène (C_2H_2) ou l'éthane (C_2H_6) qui contribue au bilan radiatif. L'interaction de ces espèces avec le rayonnement incident de l'étoile apporte l'énergie nécessaire pour casser certaines liaisons au sein des espèces. La structure thermique est une donnée primordiale influant sur l'ensemble des espèces de l'atmosphère, en modifiant par exemple les raies d'absorption et d'émission et par conséquent les signatures observées. Par ailleurs, des atmosphères d'exoplanètes présentent des températures suffisamment élevées et des variations de température suffisamment importantes pour que la composition en soit affectée. Le carbone pouvant par exemple être principalement sous forme de CO dans les zones chaudes et sous forme de CH_4 dans les zones plus froides. Si les temps caractéristiques de cette conversion sont comparables à ceux du transport, inclure la cinétique chimique devient nécessaire. L'objectif technique de cette thèse est donc de réaliser un module (photo)chimique **générique** permettant de s'adapter à différentes compositions atmosphériques en pointant vers des bibliothèques de réactions et des coefficients cinétiques associés et de photolyses et de leurs sections efficaces, mais également d'inclure les taux de chauffages associés aux photolyses.

La découverte par le télescope TRAPPIST (TRAnsiting Planets and PlanetesImals Small Telescope [Jehin et al. \(2011\)](#)) de 7 planètes de tailles terrestres autour de l'étoile TRAPPIST-1a ([Gillon et al. 2016, 2017](#)) offre des perspectives uniques pour l'étude d'éventuelles atmosphères de planètes telluriques dans un contexte radicalement différent de celui du système solaire. L'étoile est en effet une des plus petites étoiles qui soient. Il s'agit d'une naine rouge, ou étoile de type M, qui sont de loin les étoiles les plus nombreuses de l'univers. Elles ont des masses pouvant aller de 0,075 à 0,6 masse solaire et une température de 2500 à 4000 K ([Agol et al. 2021](#)). Leur petite taille est un avantage pour observer des planètes également de petite taille telle que la Terre. TRAPPIST-1a est une des plus petites d'entre elles, à la frontière entre naines brunes et étoiles. L'environnement autour de ces étoiles est bien différent de celui de la Terre. On note plusieurs différences marquantes. Ces étoiles étant peu lumineuses, on trouve les planètes tempérées à des distances orbitales très faibles et des périodes orbitales très courtes. Les 3 des 7 planètes de TRAPPIST-1a orbitant dans la zone dite *habitable* (dans laquelle il n'est pas impossible de trouver de liquide stable en surface) sont à moins de 0,05 UA de leur étoile et effectuent une révolution en moins de 12 jours. Il s'agit d'un système d'une incroyable compacité dans lequel les interactions gravitationnelles entre les planètes sont importantes et qui doit sa stabilité à des résonances de Laplace. Du fait de la proximité avec l'étoile, les planètes sont sujettes à des forces de marées considérables synchronisant rotation et révolution et annulant toute obliquité. On peut y voir une structure analogue à celle de lunes Galiléennes de Jupiter. Une des conséquences essentielles pour ces planètes est l'existence d'un côté jour et d'un côté nuit permanents. C'est une première variation des conditions planétaires qui met en avant la nécessité des modèles 3D. De plus, la différence de température entre les naines rouges et le Soleil se traduit par la variation du maximum d'émission du rayonnement de l'étoile du domaine visible vers l'infrarouge. La forte activité de l'enveloppe externe des naines rouges apporte également un rayonnement plus important aux courtes longueurs d'onde, et particulièrement dans le domaine FUV à l'origine de la photochimie. L'étude des conséquences de cette distribution spectrale du rayonnement de l'étoile sur une atmosphère de composition terrestre est l'un des sujets d'étude de cette thèse, qui n'a pas pu se faire sans le développement préalable du GCM photochimique 3D. Afin d'aller de la Terre vers les planètes du système TRAPPIST-1, il s'agira d'étudier progressivement les effets des différents paramètres en jeu, tels que la gravité, l'obliquité, la synchronisation, la vitesse de rotation de la planète et enfin l'irradiation de l'étoile, ceci afin de comprendre les conséquences individuelles de chaque paramètre. La molécule

d'ozone sera le traceur idéal tout au long de la thèse pour valider les développements apportés et analyser les résultats sur l'évolution de l'atmosphère terrestre autour de naines rouges. En effet, la chimie de l'ozone est particulièrement sensible à la température et à l'irradiation de l'atmosphère. Sur Terre, l'équilibre photochimique de la couche d'ozone est lié aux photolyses de l'oxygène, de l'ozone, mais aussi de l'eau et des oxydes d'azote. De plus, la contribution des photolyses de l'ozone au profil thermique est fondamentale puisqu'elle est responsable de l'inversion de température stratosphérique. L'ozone est une molécule fondamentale sur la Terre puisqu'elle protège la surface d'un rayonnement UV extrêmement dissociant entre 200 et 280 nm, ce qui la rend d'autant plus intéressante à caractériser dans différents environnements. Sans cette protection, les molécules complexes seraient détruites et l'environnement serait nocif pour la vie continentale. La forte activité des naines rouges dans le domaine UV et aux plus hautes énergies est également un enjeu essentiel pour déterminer le possible développement de la vie telle qu'on la connaît sur Terre. Cette étude permet donc également d'offrir un aperçut de l'évolution de cette protection UV dans ces conditions plus extrêmes.

L'ozone est plus largement inclus dans la chimie globale des composés oxygénés. C'est grâce à la forte abondance d'oxygène dans l'atmosphère de la Terre actuelle qu'est maintenue une couche d'ozone protectrice. Mais l'atmosphère terrestre n'a pas toujours été riche en oxygène, cet enrichissement étant une conséquence tardive de l'activité biologique. Des indications géochimiques montrent la très faible teneur en oxygène de l'atmosphère terrestre ancienne (Isley 1995; Kasting et al. 1989; Zahnle et al. 2006). Un grand bouleversement a eu lieu il y a environ 2,4 milliards d'années, quand l'atmosphère de la Terre s'est oxygénée. Dans cette évolution, rapide comparée aux temps géologiques, la molécule d'ozone a pu jouer un rôle clef. En écrantant une partie du rayonnement photodissociant, la couche d'ozone a pu, comme nous le verrons, introduire une bistabilité chimique pouvant expliquer un emballement de l'accumulation de O_2 à production "biologique" donnée. Suite aux différentes études impliquant des modèles photochimiques 1D (Goldblatt et al. 2006; Zahnle et al. 2006; Claire et al. 2006), cette bistabilité est étudiée au cours de cette thèse pour la première fois grâce à un modèle photochimique 3D. L'intérêt du modèle 3D est de prendre en compte les variations d'insolation et le transport des espèces impliquées dans les processus photochimiques au sein de l'atmosphère. De plus, un des enjeux supplémentaires de cette thèse a été d'établir l'impact de la température de surface sur le régime photochimique dans l'atmosphère. Plusieurs preuves géologiques (Harland 1964; Young et al. 2001; Hoffman et al. 2017; Chen et al. 2018) mettent en évidence des périodes de glaciation globale de la Terre associées au début de l'oxygénation. Or, la photochimie atmosphérique durant ces périodes froides est nécessairement différente de celle durant des périodes chaudes, parce que la cinétique chimique est directement dépendante de la température, mais également parce que la photochimie est sensible à la teneur en vapeur d'eau dans l'atmosphère, elle-même contrôlée par la température. L'objectif est donc d'étudier les conditions de l'oxygénation dans un contexte dynamique 3D de modélisation, de comprendre et quantifier les couplages entre le processus d'oxygénation et les conditions climatiques, et d'améliorer ainsi le modèle d'oxygénation.

Cette thèse s'articule en 4 parties en commençant par une brève introduction des notions de (photo)chimie, centrales tout au long de cette thèse. Il suit une description des développements apportés au *GCM photochimique* et de leur validation. Puis sera présentée l'étude d'une atmosphère similaire à celle de la Terre actuelle mais pour une planète en orbite autour d'une naine rouge suivie par l'étude du climat et de la photochimie de la Terre primitive avant de conclure sur les résultats principaux de cette thèse et les perspectives envisagées.

Chapitre 1

La photochimie

Sommaire

1.1 Cinétique chimique	14
1.1.1 Vitesse de réaction	14
1.1.2 Constante de vitesse	14
1.2 Les photolyses	17
1.2.1 Fréquence de photolyse	18
1.2.2 Sections efficaces	19
1.2.3 Transfert radiatif	20

1.1 Cinétique chimique

Une réaction chimique, c'est la transformation d'espèces chimiques, nommées réactifs, en de nouvelles espèces chimiques, nommées produits. Bien que le bilan d'une telle transformation puisse produire ou consommer de l'énergie sous forme de chaleur, il est souvent nécessaire d'apporter une quantité initiale d'énergie pour franchir la barrière de potentiel nécessaire à la réaction. Dans l'atmosphère, les principales sources d'énergie permettant d'activer une réaction sont le rayonnement UV capable de photolyse et l'énergie cinétique des réactifs que leur confère la température du milieu. La rencontre simultanée de plus de deux réactifs est trop peu probable pour être considérée dans des atmosphères planétaires (même si un troisième corps peut intervenir pour rendre la réaction possible). On y distingue trois types de réactions, les réactions monomoléculaires (1.1), les réactions quadratiques (1.2) et les réactions bimoléculaires (1.3). Ces réactions sont dites élémentaires puisqu'elles mettent en jeu un nombre restreint de réactifs qui peuvent se rencontrer au niveau microscopique et former les produits sans intermédiaire et avec peu de ré-arrangement de structures.



1.1.1 Vitesse de réaction

Chaque réaction se produit à une certaine vitesse. Il est plus aisé de définir cette vitesse pour les réactions élémentaires. Elles mettent en jeu la probabilité de rencontre des réactifs qui est proportionnelle à la concentration des réactifs. On définit alors la vitesse de réaction selon la loi de Van't Hoff :

$$v = k(T) \prod_i [X_i]^{v_i} \quad (1.4)$$

Cette formulation fait intervenir la concentration des réactifs $[X_i]$, la stoechiométrie des réactifs v_i et la constante de vitesse $k(T)$. Cette dernière traduit les caractéristiques spécifiques à chaque réaction dues aux différents atomes et liaisons en jeu. De plus, elle dépend de la température qui représente l'énergie du milieu et la probabilité de rencontre des molécules due à l'agitation thermique des molécules.

On retrouve généralement dans les réseaux chimiques dédiés à l'étude des atmosphères planétaires, les vitesses de réaction exprimées en $\text{molécules.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$, car les concentrations sont exprimées en molécules.cm^{-3} . Les constantes de vitesse sont alors exprimées en $[\text{cm}^3.\text{molécules}^{-1}]^{\sum_i v_i - 1}.\text{s}^{-1}$.

1.1.2 Constante de vitesse

La constante de vitesse varie avec la température et les formulations permettant de décrire cette dépendance sont multiples. Il est nécessaire d'explorer la pluralité des formulations dans le but de couvrir la cinétique du modèle atmosphérique générique avec les différentes bases de données disponibles. On détaille ci-dessous les formules générales, usuelles pour les atmosphères tempérées mais aussi plus chaudes. Ceci afin de pouvoir couvrir le plus grand nombre d'exoplanètes.

Loi d'Arrhénius

La loi d'Arrhénius est une loi empirique qui permet d'exprimer les variations de la constante de vitesse en fonction de la température selon la formule (1.5). Elle dépend de la constante des gaz parfaits R , d'un facteur pré-exponentiel A et de l'énergie d'activation E_a de la réaction qui définit la barrière d'énergie à franchir pour former les produits.

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.5)$$

La variation en température du facteur pré-exponentiel peut être décrite par la formule (1.6), qu'on appelle loi d'Arrhénius modifiée :

$$k(T) = \alpha \left(\frac{T}{T_0} \right)^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.6)$$

où α et T_0 sont des constantes. Cette formulation permet de décrire le comportement thermique d'un très grand nombre de constantes de vitesse.

Réactions à trois corps

Les réactions à trois corps sont des réactions entre deux réactifs mais qui nécessitent l'intervention d'un troisième corps. Il est issu du milieu réactionnel, il n'intervient pas dans le mécanisme réactionnel et il sert à dissiper le surplus d'énergie de la réaction. La réaction se décrit par l'enchaînement suivant :



L'association des deux réactifs A et B donne un état excité AB^* instable et en équilibre avec sa dissociation spontanée en A et B. Mais la rencontre de AB^* avec un troisième corps M du milieu permet de transférer l'énergie d'excitation en énergie cinétique pour obtenir la molécule AB stable. L'intervention d'un troisième corps ajoute une dépendance en pression pour la constante de vitesse. Celle-ci se traduit par la densité du troisième corps $[M]$ qui définit la probabilité de rencontre avec celui-ci. À haute pression, la probabilité de rencontre tend vers 1 et permet d'exprimer la constante de vitesse par une loi d'Arrhénius modifiée que l'on note k_∞ . Au contraire, à basse pression, la constante de vitesse est limitée par la densité du troisième corps, ce qui permet d'exprimer la constante de vitesse comme une loi d'Arrhénius modifiée multipliée par la densité du troisième corps où l'on note $k_0[M]$. La constante de vitesse sur l'ensemble de la gamme en pression prend la forme générale suivante, destinée à décrire la transition entre les régimes de basse et haute pression :

$$k(T, [M]) = \frac{k_0[M]}{1 + \frac{k_0[M]}{k_\infty}} F \quad (1.8)$$

Les formulations de F sont diverses. On peut citer la formulation de Lindemann (Lindemann et al. 1922; Hinshelwood and Sidgwick 1926), le cas le plus ancien où F vaut 1. Plus généralement on retrouve la formulation (1.9) largement utilisée pour les atmosphères tempérées, en particulier par la base de

données du Jet Propulsion Laboratory (JPL) spécifique au cas terrestre (Demore et al. 1992, 1994, 1997 ; Sander et al. 2003, 2006, 2011 ; Burkholder et al. 2015).

$$F(T, [M]) = 0.6 \frac{1}{1 + \log_{10}^2 \left(\frac{k_0[M]}{k_\infty} \right)} \quad (1.9)$$

Pour les atmosphères plus chaudes, on utilise une dépendance en température davantage développée, la formulation de Troe (Troe 1979, 1983 ; Gilbert et al. 1983). C'est un modèle théorique prenant en compte les énergies des molécules A et B ainsi que la variation de la vitesse de dissociation de AB*. F s'exprime par :

$$F(T, [M]) = F_{cent} \frac{1}{1 + \left[\frac{\log_{10} \left(\frac{k_0[M]}{k_\infty} \right) + c}{N - d \left(\log_{10} \left(\frac{k_0[M]}{k_\infty} \right) + c \right)} \right]^2} \quad (1.10)$$

avec

$$\begin{aligned} c &= -0.4 - 0.67 \times \log_{10}(F_{cent}) \\ N &= 0.75 - 1.27 \times \log_{10}(F_{cent}) \\ d &= 0.14 \end{aligned} \quad (1.11)$$

et F_{cent} le facteur d'augmentation central :

$$F_{cent} = (1 - ae^{-\frac{T}{T^{***}}}) + ae^{-\frac{T}{T^*}} + e^{-\frac{T}{T^{**}}} \quad (1.12)$$

Les paramètres a , T^* , T^{**} et T^{***} sont appelés coefficients de Troe. Ils sont spécifiques à chaque réaction.

Une formulation intermédiaire a aussi été développée à l'institut de recherche de Stanford (SRI) par Stewart et al. (1989) avec des paramètres α , β , γ , δ et ε :

$$F(T, [M]) = \delta T^\varepsilon \left[\alpha e^{-\frac{\beta}{T}} + e^{-\frac{T}{\gamma}} \right] \frac{1}{1 + \log_{10}^2 \left(\frac{k_0[M]}{k_\infty} \right)} \quad (1.13)$$

Les paramètres sont déterminées expérimentalement, ainsi que la formulation adaptée pour chaque réaction.

Réactions inverses

La vitesse de réaction est définie dans le sens de formation des produits par les réactifs. Mais chaque réaction peut s'écrire dans un sens comme dans l'autre et il existe une vitesse de réaction différente pour chacun des deux sens. Pour chaque réaction, il existe une différence d'énergie entre l'état initial des réactifs et l'état final des produits. Lorsque la différence entre l'état final et l'état initial est négative, l'énergie manquante est distribuée au milieu sous forme de chaleur. On dit que la réaction est exothermique. Dans le cas contraire, la réaction prélève de l'énergie thermique au milieu et on dit que la réaction

est endothermique. On appelle le sens direct de la réaction, celui qui correspond au sens exothermique, et le sens inverse de la réaction, celui qui correspond au sens endothermique. Une réaction qui se produit dans les deux sens, atteint un équilibre si les conditions de température et de pression sont constantes, qu'il n'y a pas de mélange chimique avec un autre milieu et en l'absence de rayonnement dissociant issu d'une source à plus haute température que le milieu considéré. L'équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre $K_{eq}(T)$, qui dépend de la température et de la nature des constituants. Elles s'expriment en fonction des entropies et enthalpies standards du système, eux-mêmes définis par les entropies et enthalpies standards de chaque constituant. Ces valeurs sont déterminées expérimentalement et permettent de connaître la variation des constantes d'équilibre en fonction de la température :

$$K_{eq}(T) = e^{\frac{\Delta S^0(T)}{R} - \frac{\Delta H^0(T)}{RT}} \quad (1.14)$$

Lorsque la réaction est à l'équilibre, les vitesses de réaction directe et inverse sont égales et on peut alors exprimer la constante d'équilibre en fonction des constantes de vitesse du sens direct $k_f(T)$ et inverse $k_r(T)$:

$$K_{eq}(T) = \frac{k_f(T)}{k_r(T)} \left(\frac{k_b T}{P^0} \right)^{\sum_i \nu_i} \quad (1.15)$$

où k_b est la constante de Boltzmann, P^0 est la pression standard (1 bar) et ν_i sont les coefficients stoechiométriques de la réaction avec une convention négative pour les réactifs. On exprime alors la constante de vitesse de la réaction inverse en fonction de la réaction directe :

$$k_r(T) = \frac{k_f(T)}{K_{eq}} \left(\frac{k_b T}{P^0} \right)^{\sum_i \nu_i} \quad (1.16)$$

Dans les milieux tempérés et dominés par les réactions de photolyse, les réactions inverses sont négligeables car leurs vitesses de réaction sont faibles devant les vitesses de réaction des réactions directes et l'équilibre thermodynamique n'a pas le temps de s'installer. Dans ces conditions, on considère uniquement les réactions directes lors de la construction du réseau chimique réduit. Les produits formés réagissent avec d'autres espèces du milieu suivant d'autres réactions. Si le réseau chimique est bien construit, il s'établit des cycles chimiques permettant d'établir un régime stationnaire, qu'on appelle également équilibre photochimique. Lorsque la température augmente (environ > 500 K), les hypothèses ne sont plus vérifiées et il faut prendre en compte les réactions inverses (Moses et al. 2011 ; Venot 2012 ; Venot et al. 2012). C'est vrai pour les atmosphères profondes du système solaire, telles que les planètes géantes ou Vénus, où les pressions et les températures sont importantes. C'est aussi vrai dans le cadre des exoplanètes avec la découverte d'un grand nombre de planètes aux conditions extrêmes. De nouveaux réseaux chimiques réduits sont développés pour permettre la modélisation atmosphérique de ces objets. On relève récemment les réseaux réduits de Venot et al. (2020) pour les Neptunes tièdes et de Venot et al. (2019) pour les Jupiter chauds, faisant suite aux précédentes études (Moses et al. 1995a,b ; Moses 1996 ; Gladstone et al. 1996 ; Moses et al. 2000a,b ; Line et al. 2011).

1.2 Les photolyses

Dans l'atmosphère, les processus photochimiques sont des réactions initiées par l'absorption du rayonnement stellaire incident. En fonction de la longueur d'onde, les photons absorbés peuvent pro-

mouvoir les espèces dans un état excité :



L'état excité est instable et l'énergie apportée peut mener à différents processus. Dans le domaine des rayons X et de l'extrême ultraviolet (UV), pour les longueurs d'onde inférieures à 100 nm, l'énergie est suffisamment élevée pour initier l'ionisation des espèces :



Ce rayonnement très énergétique est filtré par les premières couches de l'atmosphère et ne franchit pas la thermosphère. Pour l'étude de l'atmosphère plus profonde, on s'intéresse au processus de dissociation appelé généralement photolyse (ou photodissociation) :



Ce processus photochimique est initié majoritairement par le rayonnement UV qui se situe entre les longueurs d'onde 100 et 400 nm. Néanmoins, pour les liaisons covalentes plus faible, l'énergie des photons dans le visible est suffisante pour initier la photolyse. On retrouve par exemple la photolyse de l'ozone entre 200 et 800 nm :



Les photolyses fournissent des intermédiaires réactionnels très réactifs. Ils initient de nombreux chemins réactionnels permettant d'établir un état stationnaire au sein de l'atmosphère. Cet état, dit équilibre photochimique, dépend ainsi fortement du spectre de l'étoile hôte et de son rayonnement dans le domaine UV. Selon le type spectral de l'étoile hôte ce rayonnement peut varier et établir un équilibre photochimique bien différent pour une même composition élémentaire et les mêmes conditions de température et de pression.

1.2.1 Fréquence de photolyse

Le taux de photolyse ou fréquence de photolyse est la constante de vitesse de la réaction monomoléculaire de photolyse associée qui s'exprime en s^{-1} . Il est communément noté J et se calcule selon la formule :

$$J = \int_{\lambda} \sigma(\lambda) F(\lambda) d\lambda \quad [s^{-1}] \quad (1.22)$$

Il dépend du flux de photons incidents $F(\lambda)$ [photons.cm⁻².s⁻¹.nm⁻¹] et de la section efficace de l'espèce $\sigma(\lambda)$ [cm²], définie pour chaque longueur d'onde.

En fonction de l'énergie du photon incident, la molécule peut se dissocier par photolyse en différents produits, ce peut être des espèces différentes ou des états excités différents. Par exemple le CH₄ peut se

dissocier par photolyse en CH_3 , CH_2 , CH , H_2 et H mais aussi dans deux états excités de CH_2 : $^3\text{CH}_2$ et $^1\text{CH}_2$. On définit les différentes voies de photolyses possibles par le rapport de branchement, que l'on note $q_k(\lambda)$. Ainsi, le taux de photolyse d'une espèce pour la voie k considérée sera calculé par la formule suivante :

$$J_k = \int_{\lambda} q_k(\lambda) \sigma(\lambda) F(\lambda) d\lambda \quad [s^{-1}] \quad (1.23)$$

Les rapports de branchement et sections efficaces dépendent de la longueur d'onde mais également de la température, ce qui ajoute une dépendance supplémentaire à prendre en compte et complexifie le calcul des taux de photolyse dans les modèles atmosphériques. Pour les deux rapports de branchement de la photolyse de l'ozone (1.21), on peut observer une variation de près de 20% entre 310 et 320 nm pour des températures allant de 200 à 300 K (Figure 1.1).

Enfin, le flux de photons incident évolue en fonction de l'altitude de par son absorption progressive par l'ensemble des constituants de l'atmosphère :

$$J_k(z, T) = \int_{\lambda} q_k(\lambda, T) \sigma(\lambda, T) F(\lambda, z) d\lambda \quad [s^{-1}] \quad (1.24)$$

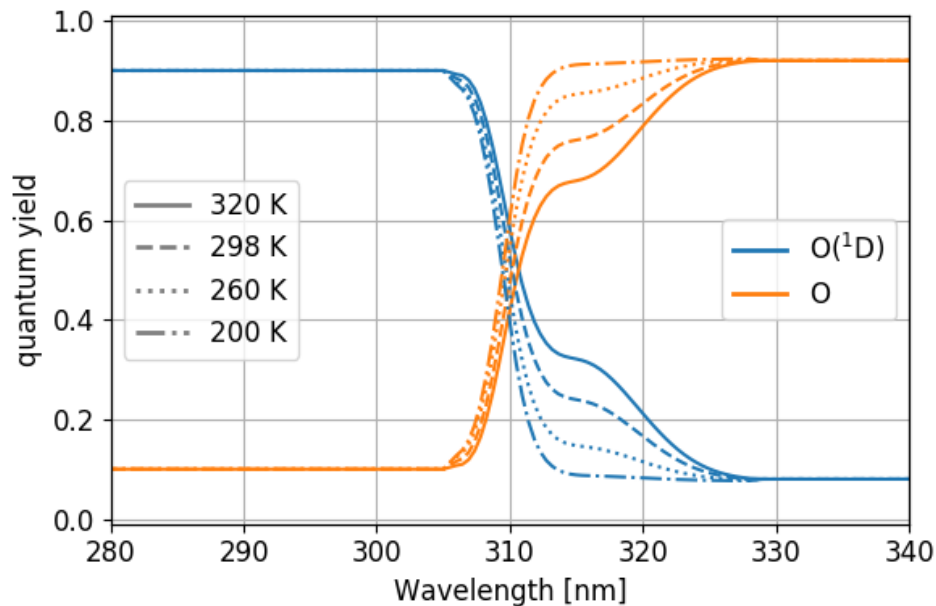


FIGURE 1.1: Rapport de branchement pour la photolyse de l'ozone. Recommandation [Burkholder et al. \(2015\)](#).

1.2.2 Sections efficaces

La section efficace d'une molécule est la surface équivalente d'absorption de la molécule. Elle représente la probabilité d'une espèce à absorber un photon de longueur d'onde donnée. En fonction de l'énergie du photon, la transition entre les différents niveaux d'énergie quantifiés de la molécule est plus ou moins probable. De plus, la pression et la température sont deux facteurs supplémentaires de variations

de la section efficace. Ils entraînent des fluctuations dans la valeur des niveaux d'énergie de l'espèce. La dépendance en pression est négligeable aux plus faibles longueurs d'onde. La pression a un effet d'élargissement sur les raies d'absorption qui implique peu de variations sur les sections efficaces aux faibles longueurs d'onde semblable à des continus. On peut retrouver cependant des effets notables de la température sur les sections efficaces d'absorption des photolyses.

On retrouve Figure 1.2 la section efficace d'absorption pour la photolyse de l'ozone. Elle se décrit à travers trois bandes. La bande de Hartley est la bande principale d'absorption. Elle se situe entre 200 et 300 nm pour un maximum vers 255 nm. Sur Terre, elle est responsable de l'activité photochimique de l'ozone dans la haute stratosphère. La bande de Huggins entre 300 et 370 nm est constituée d'une série de pics d'absorption particulièrement sensible à la température contrairement aux autres bandes. Sur Terre, elle participe à l'activité photochimique de l'ozone dans la basse stratosphère. Enfin, la bande de Chappuis dans le visible est une bande plus faible mais très large. Sur Terre, elle contribue dans une moindre mesure à la photochimie de l'ozone dans l'ensemble de la stratosphère et jusqu'à la surface. Bien que plus faible, elle représente une contribution non négligeable, en particulier sur Terre où le rayonnement incident dans le visible est plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celui dans UV.

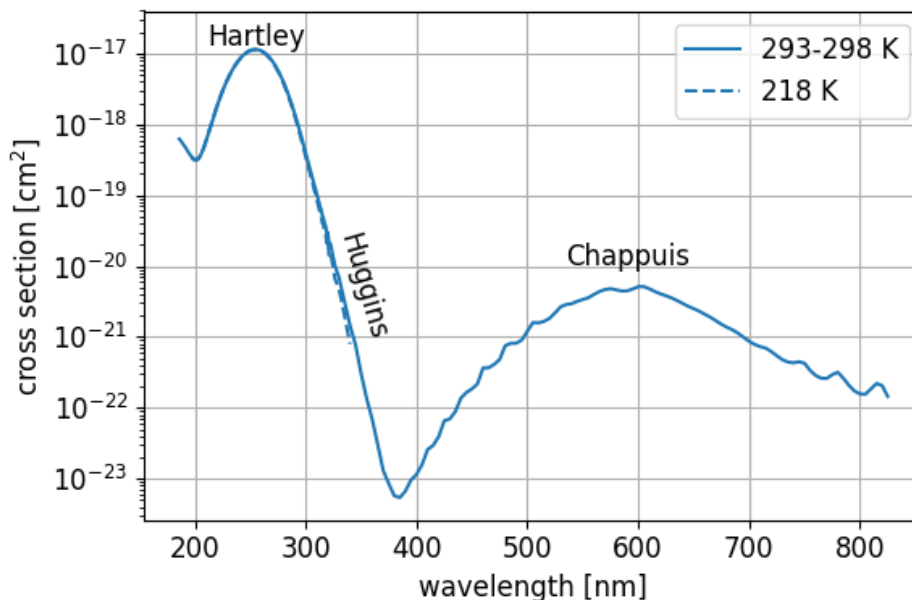


FIGURE 1.2: Section efficace de la photolyse de l'ozone. Recommandation Burkholder et al. (2015).

La photolyse de l'ozone a un impact important sur Terre. L'ozone possède une large couverture en longueur d'onde sur une gamme qui présente peu de compétition avec les autres espèces. En dessous de 200 nm, la compétition entre les différentes espèces est plus rude et on retrouve Figure 1.3 les sections efficaces pour la photolyse des différentes espèces majoritaires.

1.2.3 Transfert radiatif

Le flux de photons incident qui détermine les taux de photolyse dépend de l'altitude puisqu'il est absorbé et diffusé par l'atmosphère. Il faut donc modéliser le transfert du rayonnement photodissociant, qui regroupe l'ensemble des processus qui modifient le flux de photons lors de la traversée du milieu, ici l'atmosphère. On différencie l'absorption, l'émission et la diffusion par les constituants de l'atmosphère.

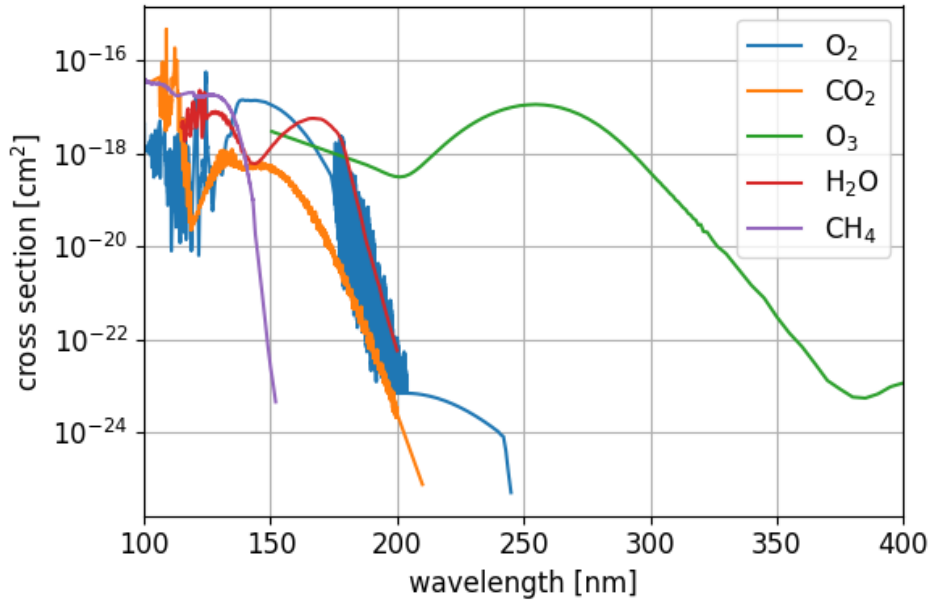


FIGURE 1.3: Sections efficaces de différentes espèces composant l'atmosphère terrestre (référence annexe A).

Absorption

Comme souligné précédemment pour les photolyses, le flux de photons peut être absorbé par les constituants du milieu avec une certaine probabilité décrite par la section efficace. On définit plus généralement le coefficient d'absorption grâce à la densité moléculaire de l'espèce n [molécules. cm^{-3}] :

$$\kappa(\lambda) = n \times \sigma(\lambda) \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (1.25)$$

On définit l'épaisseur optique comme la fraction de rayonnement absorbée sur le trajet optique l par :

$$\tau(\lambda, l) = \int_l n(l) \times \sigma(\lambda) dl = \int_l \kappa(\lambda, l) dl \quad (1.26)$$

La variation de flux selon le trajet optique l à une altitude z est décrite grâce au coefficient d'absorption :

$$dF(\lambda, z) = -\kappa(\lambda, l)F(\lambda, z)dl \quad (1.27)$$

En intégrant le long du trajet optique on retrouve la loi de Beer-Lambert qui décrit la variation du flux lorsqu'il traverse un milieu absorbant :

$$F(\lambda, z) = F_0(\lambda)e^{-\tau(\lambda, l)} \quad (1.28)$$

où F_0 représente le flux incident stellaire au sommet de l'atmosphère. Lorsque la hauteur de l'atmosphère est négligeable devant le rayon de la planète, on se place dans l'approximation plan parallèle où on considère l'atmosphère comme des couches planes parallèles entre-elles. On peut alors exprimer le trajet optique l en fonction de l'altitude z et de l'angle zénithal θ qui définit l'angle par lequel le rayonnement incident pénètre dans l'atmosphère :

$$dl = \frac{dz}{\cos(\theta)} \quad (1.29)$$

Néanmoins, cette approximation n'est plus valable pour les angles zénithaux proche de 90° . Le trajet optique s'exprime en fonction de l'altitude z et de l'angle zénithal θ selon une procédure itérative sur le nombre de couches traversées en prenant en compte la géométrie sphérique de l'atmosphère (Dahlback and Stamnes 1991). Le flux en chaque point de l'atmosphère dépend alors de l'altitude et de l'angle zénithal selon :

$$F(\lambda, z, \theta) = F_0(\lambda) e^{-\tau(\lambda, z, \theta)} \quad [\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{nm}^{-1}] \quad (1.30)$$

Émission

Le flux de photons incident au sommet de l'atmosphère est issu du rayonnement de l'étoile. Elle rayonne de la même manière que tout corps à température donnée rayonne. Ce rayonnement est dit rayonnement de corps noir lorsqu'il est émis par un corps noir à température constante et uniforme. On définit le corps noir comme un corps idéal qui absorbe parfaitement toute l'énergie électromagnétique qu'il reçoit. Le rayonnement du corps est aussi considéré lorsque le corps émetteur est en équilibre thermodynamique avec son environnement. Cette approximation est réalisée afin de décrire le rayonnement thermique spontané de nombreux corps tel que les étoiles, les planètes et leur atmosphère. Le flux par unité de longueurs d'onde et d'angle solide émis par un corps noir suit la loi de Planck :

$$S(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_b T}} - 1} \quad [W.m^{-2}.sr^{-1}.nm^{-1}] \quad (1.31)$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et k_b la constante de Boltzmann.

On extrapole sur la représentation 2D de la loi de Planck (Figure 1.4) que le soleil, dont la température de surface avoisine les 5800 K, rayonne majoritairement dans le visible. Au contraire, les corps plus froids, tels que la surface des planètes ou leur atmosphère, vont rayonner majoritairement à des longueurs d'onde plus élevées, dans l'infrarouge (IR). Même si ce rayonnement est plus faible que le rayonnement stellaire, il est déterminant dans l'équilibre atmosphérique. Ainsi, le flux de photons incident en chaque point de l'atmosphère dépend également de l'émission de l'ensemble du milieu qui l'entoure, y compris la surface de la planète.

L'absorption et la réémission dans le domaine infrarouge sont à l'origine d'un phénomène largement connu sur Terre : l'effet de serre. Les principaux gaz à effet de serre sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et le méthane. Le rayonnement infrarouge de la surface terrestre est absorbé dans l'atmosphère puis ré-émis dans toutes les directions. En particulier, la réémission est importante dans la stratosphère où la température augmente. Cette réémission vers la surface vient par conséquent augmenter la température de surface. L'effet de serre est donc connu pour refroidir la stratosphère et chauffer la surface.

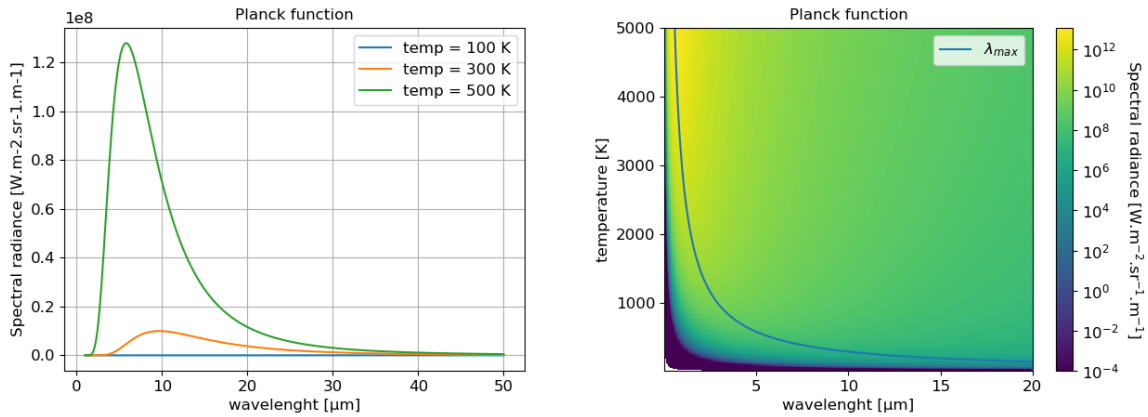


FIGURE 1.4: Loi de Planck.

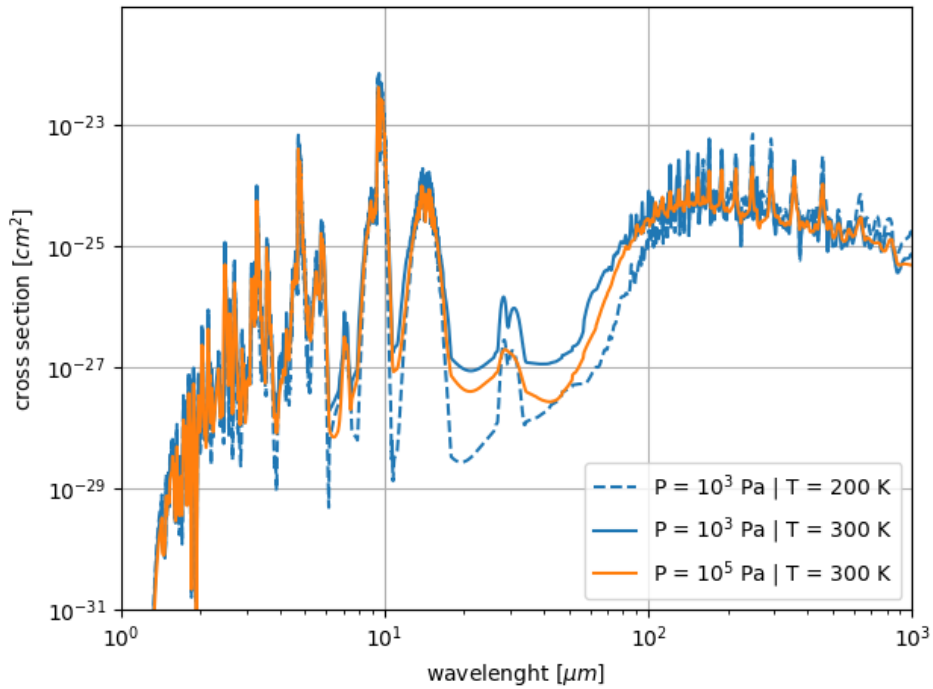


FIGURE 1.5: Section efficace de l’ozone dans l’infrarouge. Lissage des fines bandes d’absorption pour plus de clarté.

Bien que dans une moindre mesure, l’ozone possède deux bandes à environ 5 et $10 \mu\text{m}$ suffisamment significative pour participer à l’effet de serre sur Terre, voir sa section efficace en IR Figure 1.5.

On peut souligner que dans le domaine IR les sections efficaces d’absorption sont beaucoup plus sensibles aux conditions de pression et de température. La multiplication des fines bandes d’absorption ne peut pas être soumise à l’approximation des continus, tel que dans le domaine UV, et des tables en pression et en température plus complètes sont nécessaires.

Diffusion

Au-delà des phénomènes d'absorption et d'émission du rayonnement par les différents constituants de l'atmosphère, il leur est également possible de dévier le rayonnement dans des directions diverses. On appelle ce phénomène la diffusion. Lorsque la diffusion s'opère sans variation de la longueur d'onde, on dit que la diffusion est élastique. On considère ci-dessous uniquement les modèles de diffusion élastique.

La diffusion peut être uniforme dans toutes les directions, c'est-à-dire isotrope, ou au contraire s'effectuer dans des directions privilégiées, c'est-à-dire anisotrope. La fonction de phase décrit la variation d'intensité en fonction de la direction de diffusion et permet de caractériser le caractère isotrope ou anisotrope de la diffusion. Les premières théories développées pour traiter la diffusion du rayonnement par les particules sont la théorie de Rayleigh (Rayleigh 1871) et la théorie de Lorenz–Mie (Mie 1908), qui sont largement utilisées pour décrire la diffusion atmosphérique. La diffusion dépend de nombreux paramètres, tels que la taille des particules, la longueur d'onde, la forme des particules et leur orientation ainsi que des propriétés optiques des particules (absorption, indice de réfraction, conductivité). La complexité de la description du phénomène mène à diverses approximations. Leur domaine d'application diffère en fonction de la taille des particules. La diffusion Rayleigh représente le cas limite de la diffusion de Mie où la taille des particules est très petite devant la longueur d'onde (environ $< \lambda/10$). Elle permet de décrire plus simplement le phénomène de diffusion et se démarque particulièrement par son caractère relativement isotrope par rapport à la diffusion de Mie. La fonction de phase de la diffusion Rayleigh dépend de l'angle de diffusion selon la relation $(1 + \cos(\theta))$. Alors que la fonction de phase de la diffusion de Mie dépend fortement de la taille et de l'indice de réfraction complexe de la particule. Elle sera d'autant plus anisotrope que la taille de la particule est grande devant la longueur d'onde. La diffusion vers l'avant sera privilégiée. On peut observer Figure 1.6 la comparaison des fonctions de phase de la diffusion Rayleigh et de Mie pour différentes tailles de particules et constater l'anisotropie vers l'avant (0°) de la diffusion avec la taille grandissante des particules.

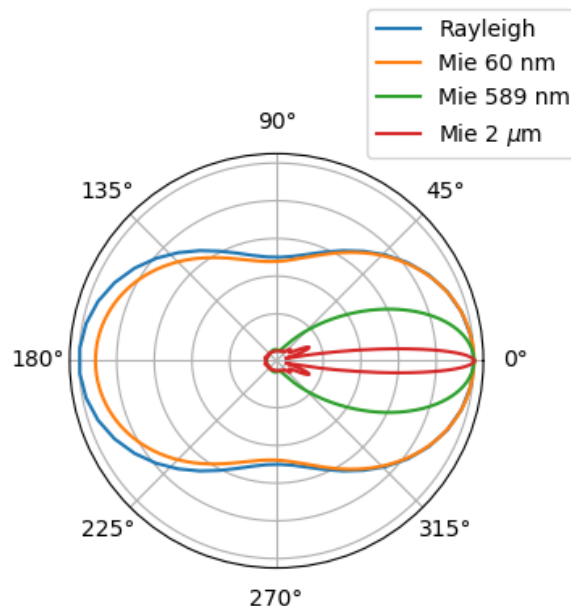


FIGURE 1.6: Fonction de phase de la diffusion Rayleigh et de la diffusion de Mie pour un indice de réfraction de l'eau réelle 1,33 à 20°C et 589 nm ainsi que différentes tailles de particule. Rétro-diffusion à 180°.

La diffusion Rayleigh permet de modéliser la diffusion moléculaire atmosphérique. La taille de chaque molécule est suffisamment petite pour utiliser cette approximation. Sur Terre, elle suffit à expliquer la couleur bleue du ciel par la diffusion du diazote, constituant majoritaire de l'atmosphère à 78%. Elle décrit la diffusion grâce à la section efficace Rayleigh :

$$\sigma_R(\lambda) = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \alpha(\lambda)^2 F_k(\lambda) \quad (1.32)$$

où α est la polarisabilité et F_k un facteur correctif prenant en compte l'anisotropie des molécules non-sphériques. [King \(1923\)](#) introduit F_k avec le facteur de dépolarisation ρ qui s'exprime pour un rayonnement non-polarisé selon :

$$F_k(\lambda) = \frac{6 + 3\rho(\lambda)}{6 - 7\rho(\lambda)} \quad (1.33)$$

avec ρ nul pour une particule sphérique. Pour les molécules majoritaires de l'atmosphère terrestre on retrouve les valeurs tabulées de ρ dans l'article de [Penndorf \(1957\)](#). On y retrouve également l'expression de la polarisabilité par molécule pour les gaz de faible densité :

$$\alpha(\lambda) = \frac{n(\lambda)^2 - 1}{4\pi N} \quad (1.34)$$

où n est l'indice de réfraction du gaz et N sa densité. Pour les gaz plus denses et approximativement pour les liquides et les solides ([Jackson 1998](#)), on ajoute un facteur correctif :

$$\alpha(\lambda) = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{n(\lambda)^2 - 1}{n(\lambda)^2 + 2} \right) \quad (1.35)$$

Une première approximation consiste à considérer une dépendance en $1/\lambda^4$ de la diffusion Rayleigh. Les plus petites longueurs d'onde sont davantage diffusées et c'est ce phénomène qui explique le bleu du ciel. Néanmoins, la dépendance en longueur d'onde de l'indice de réfraction et du facteur de dépolarisation nécessite une nouvelle estimation de la loi de puissance. [Teillet \(1990\)](#) suggère d'établir des courbes de tendance selon la loi :

$$\sigma_R(\lambda) = \sigma \lambda^{-(4+\varepsilon)} \quad (1.36)$$

où σ et ε sont les paramètres d'ajustement en fonction du gaz considéré. Ces paramètres sont tabulés et on utilise dans le domaine UV, pour le calcul des photolyses, les valeurs de [Ityaksov et al. \(2008\)](#) pour N_2 : $\sigma_R = 1.8 \times 10^{-46} \lambda^{-(4+0.534)}$.

La diffusion de Mie permet de modéliser la diffusion des particules de plus grande taille, telles que les aérosols et les nuages. Les aérosols représentent l'ensemble des particules fines solide ou liquide en suspension dans l'atmosphère. Leur taille et forme peuvent varier largement d'un aérosol à un autre, d'une fraction de micromètre à plusieurs micromètres. Les nuages sont constitués de gouttelettes d'eau en suspension provenant de la condensation de la vapeur d'eau. Leur diffusion est moins sensible à la longueur d'onde et l'ensemble du spectre visible est diffusé produisant la couleur blanche des nuages, contrairement au bleu du ciel. La résolution de la diffusion de Mie est plus complexe et fait intervenir le développement des solutions en polynômes de Legendre, ce qui est rapidement chronophage dans les modèles atmosphériques. L'impact des nuages étant crucial sur le bilan radiatif de l'atmosphère, ils font généralement l'objet d'un traitement spécifique sur la modélisation de leur diffusion, mais également sur la modélisation de leur formation et de leur transport.

Chapitre 2

Modèle d'atmosphère générique

Sommaire

2.1	Les modèles d'atmosphère 3D	28
2.2	Structure	29
2.2.1	Dynamique	30
2.2.2	Physique	30
2.2.3	Chimie	31
2.3	Traceurs	32
2.4	Conditions aux limites chimiques	32
2.4.1	Haute atmosphère	32
2.4.2	Basse atmosphère	33
2.5	Réseaux chimiques	33
2.5.1	Lecture du réseau	34
2.5.2	Réseau terrestre	34
2.5.3	Réseau archéen	37
2.6	Photolyse	38
2.6.1	Taux de photolyse	38
2.6.2	Taux de chauffage photochimique	38
2.6.3	Tables pour les photolyses	39
2.6.4	Photolyses dans le modèle	43
2.7	Chauffage par les photolyses	46
2.7.1	Tables de k-coefficients	48
2.7.2	k-coefficients dans le modèle	49
2.7.3	Effet de serre de l'ozone	50
2.7.4	Passage au modèle 3D	51

Le modèle de simulation atmosphérique utilisé est un modèle de climat global (GCM) initialement développé au Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD). Un GCM est un modèle de climat aux grandes échelles. L'atmosphère est découpée sur une large grille en longitude, latitude et altitude. L'intérêt de ce type de modèle est de comprendre et d'étudier les propriétés, équilibres et évolutions des atmosphères planétaires de manière globale.

Plusieurs versions du GCM ont été développées. Elles permettent de modéliser spécifiquement différentes planètes et satellites du système solaire, tels que Mars (Forget et al. 1999, 2012; Lefèvre et al. 2004; Madeleine et al. 2014; Navarro et al. 2017; Gilli et al. 2020), Vénus (Lebonnois et al. 2010, 2016; Garate-Lopez and Lebonnois 2018), Saturne (Guerlet et al. 2014; Spiga et al. 2020), Jupiter (Sainsbury-Martinez et al. 2019) ou Titan (Lebonnois et al. 2012; Charnay and Lebonnois 2012; Vatan d'Ollone et al. 2018). Une version générique a vu le jour dans le but d'étudier la diversité des planètes du système solaire et des exoplanètes avec le même code. Ceci a de nombreux avantages, dont celui de constituer une communauté plus grande d'utilisateurs travaillant avec un même code et contribuant à l'améliorer. L'objectif technique de cette thèse est d'apporter à la version générique un module *Photochimique* flexible qui manquait jusqu'ici au modèle générique. Dans cette partie, je présenterai rapidement la structure du modèle avant de détailler le nouveau module *Photochimique*. La validation de ces nouvelles fonctionnalités (photo)chimiques génériques sera présentée au travers d'une modélisation de la composition chimique de l'atmosphère terrestre actuelle et en particulier de son profil de température et d'ozone. La sensibilité de la composition en ozone à la photochimie globale et au transfert de rayonnement UV ainsi que son rôle dans le chauffage de l'atmosphère font de l'ozone un bon indicateur pour tester les modifications apportées et leur capacité à reproduire les processus de cinétique chimique, de photodissociation et le chauffage associé.

Enfin, cette partie et les annexes dédiées pourront servir de support aux futurs utilisateurs du modèle générique qui souhaiteraient utiliser le module *Photochimique*.

2.1 Les modèles d'atmosphère 3D

Notons qu'il existe un certain nombre de GCM 3D. Plusieurs de ces GCM sont construits dans le but de s'appliquer à différents cas d'atmosphères exoplanétaires. L'intercomparaison de Yang et al. (2019) des modèles CAM3 (Collins et al. 2004), CAM4 (Neale et al. 2010), CAM4_Wolf (Wolf and Toon 2015) (appelé par la suite ExoCAM), AM2 (Team et al. 2004) et du *LMD-Générique* met en avant les variations significatives que l'on peut observer entre les différents modèles. Les modèles peuvent développer certains processus plus spécifiquement en fonction de leur application ou les méthodes numériques mises en place pour des processus similaires peuvent différer. À travers l'exemple des planètes du système TRAPPIST-1, Fauchez et al. (2021) met en place des procédures communes afin de faciliter l'intercomparaison des modèles visant à simuler les exoplanètes. Fauchez et al. (2021) compare les résultats des modèles ExoCAM (Wolf and Toon 2015), ROCKE-3D (Way and Georgakarakos 2017), Met Office Unified Model (UM) (Walters et al. 2017) et du *LMD-Générique*. Ces modèles 3D sont dérivés de modèles terrestres, précurseur de la simulation atmosphérique 3D. Néanmoins, ils se limitent aux processus de transport (vent, convection, diffusion, etc.), à la microphysique (nuages, aérosols, etc...), au transfert de rayonnement ou encore à l'interaction avec les sols (inertie thermique, etc...), cycles de l'eau et circulation océanique, mais n'incluent pas de couplage avec la (photo)chimie atmosphérique. La résolution numérique à chaque pas de temps de l'évolution chimique et en chaque point de grille pour des conditions de température et de pression données prend un temps de calcul conséquent. L'étude de la composition atmosphérique est alors découplée avec des modèles de résolution chimique 1D externe. Cette approximation peut être valide dans certains cas où d'éventuelles rétroactions thermiques par mo-

dification de la composition chimique sont négligeables sur l'équilibre thermique de l'atmosphère, ainsi que les cas où le transport des espèces n'affecte pas les profils des espèces calculées.

Récemment, on voit cependant émerger une modélisation de la chimie des atmosphères exoplanétaires au sein de GCM 3D. C'est possible grâce au développement de réseaux chimiques réduits et des moyens de calcul qui permettent de réaliser des simulations plus complexes sur des temps de calcul à l'échelle humaine. Le modèle UM (Walters et al. 2017) est à l'origine développé pour prédire le climat terrestre (Brown et al. 2012) mais il est par la suite adapté pour l'étude des exoplanètes de type terrestre, tel que Proxima b (Boutle et al. 2017, 2018), sans couplage chimique. Puis le modèle UM a été couplé à un schéma de résolution par minimisation des énergies de Gibbs pour résoudre l'équilibre chimique des abondances, testé sur l'exoplanète GJ1214b (Drummond et al. 2018a), suivi de l'ajout d'un schéma de relaxation chimique pour reproduire le transport (Drummond et al. 2018b,c), pour enfin être couplé avec un schéma de résolution cinétique qui permet de coupler parfaite la chimie avec le transport (Drummond et al. 2020). Néanmoins, ce développement ne prend pas en compte le couplage au sein du modèle des réactions photochimiques (non prises en compte pour l'application aux Jupiter chauds HD 209458b et HD 189733b par Drummond et al. (2020)). Pourtant, Yates et al. (2020) propose l'étude (photo)chimique de l'ozone sur l'exoplanète Proxima Centauri b dans des conditions atmosphériques terrestres à l'aide du modèle UM. Il se base alors sur les développements spécifiques associés au modèle terrestre UM, en particulier pour la photochimie (Telford et al. 2013). Le modèle 3D CAM-chem (Lamarque et al. 2012), dérivé du modèle CAM4 (Neale et al. 2010), a également été utilisé pour modéliser une atmosphère terrestre sur Proxima Centauri b (Chen et al. 2018) mais avec les mêmes problématiques de spécificité chimique du modèle adapté au cas terrestre, tout particulièrement pour la mise en place de la photochimie (couplage au sein du modèle en dessous de 200 nm et d'une table pré-calculé entre 200 et 750 nm). Le *LMD-Générique* propose déjà un couplage de la cinétique chimique et du transport, ainsi qu'un couplage photochimique non générique. Les développements apportés au cours de cette thèse se démarquent alors tout particulièrement puisqu'ils permettent de coupler de manière générique photochimie et transport pour la première fois dans un GCM 3D.

2.2 Structure

Le GCM est structuré en trois parties qui communiquent entre elles. Le coeur dynamique fait appel au module *Physique* qui fait appel au module *Photochimique*. La communication peut se faire à des fréquences différentes afin d'optimiser les temps de calcul. Le module *Physique* est généralement appelé par le coeur dynamique à une fréquence plus basse que celui-ci, car davantage chronophage. Le calcul d'évolution cinétique chimique possède quant à lui un schéma numérique propre à pas de temps adaptatif pour assurer sa convergence sur l'intervalle de temps sur lequel il est sollicité. On détaille la configuration des pas de temps et des fréquences d'appel pour les différentes simulations Table 2.1, et on schématise la structure Figure 2.1.

Paramètres	Terre actuelle		TRAPPIST-1e	Terre primitive	
	1D	3D	3D	1D	3D
Résolution [lon×lat×alt]	29	64x48x30	64x48x30	28	64x48x30
Durée de la simulation [jour 86400s]	60000	20×360	20-40×360	50000	20×500
Pas de temps dynamique [s]	8640	240	240	432	240
Pas de temps physique [s]	1×8640	5×240	5×240	1×432	5×240
Pas de temps radiatif [s]	20×1×8640	6×5×240	6×5×240	20×1×432	6×5×240

Tableau 2.1: Paramètres numériques.

Le modèle peut s'utiliser en 3D ou en 1D (une colonne atmosphérique moyenne). Le mode 1D permet d'explorer rapidement une large gamme de paramètres avant d'approfondir l'étude grâce au modèle 3D plus coûteux en temps de calcul. Le fonctionnement du modèle 1D reprend uniquement le module *Physique* et le module *Photochimique* ainsi qu'un traitement de transport vertical et un transfert de rayonnement pour un flux moyen en haut de l'atmosphère et un angle zénithal fixe.

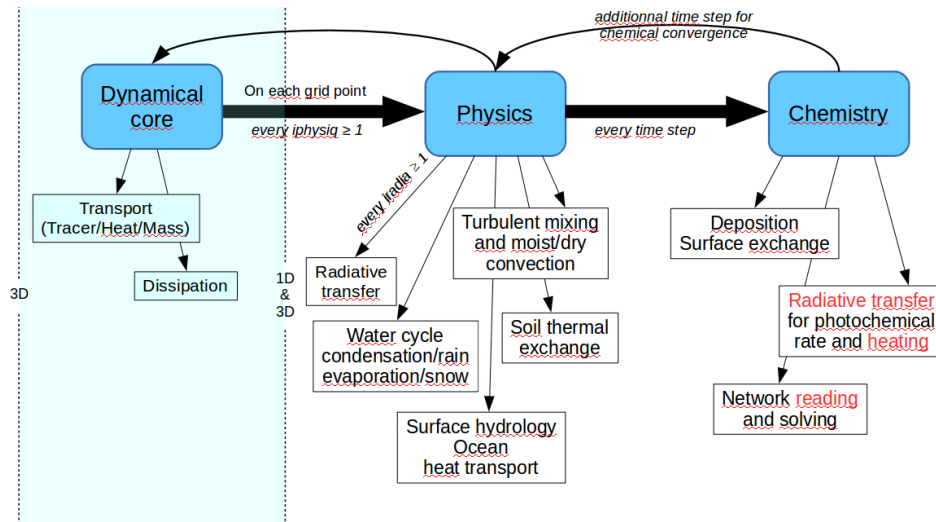


FIGURE 2.1: Schéma bilan de la structure du GCM, détails section 2.2. Les développements apportés au modèle sont soulignés en rouge.

2.2.1 Dynamique

Le coeur dynamique est construit sur une grille longitude, latitude et altitude. Grâce à la résolution des équations primitives atmosphériques, il calcule l'ensemble de la circulation atmosphérique. Ces équations sont une version simplifiée des équations de Navier-Stokes. Elles utilisent les hypothèses suivantes d'une circulation verticale petite devant la circulation horizontale et de couche de fluide mince relativement au rayon de la planète. Ces hypothèses sont adaptées au transport à grande échelle. Les vents dépendent alors du forçage imposé par les gradients de température lié aux variations d'insolation, ainsi qu'à la rotation de la Terre (force de Coriolis) ou encore à la topographie. Les différents *traceurs* (molécules, condensats, aérosols) sont advectés par les vents. Cette circulation 3D peut donner un profil physico-chimique moyen très différent du profil calculé en 1D.

2.2.2 Physique

Le module *physique* est composé d'un grand nombre de sous-modules. Son objectif est de calculer l'amplitude des variations thermiques ainsi que le transport vertical sous-maille. Le calcul des taux de chauffage et de refroidissement fait intervenir principalement le transfert de rayonnement mais aussi plusieurs autres processus physiques, tels que la conduction thermique des sols et les flux de chaleur océaniques. Le cycle de l'eau est un autre élément essentiel qui intègre l'évaporation, la condensation, les précipitations neigeuses et les pluies. Il est également couplé avec un schéma de convection humide pour le transport vertical de la chaleur, de la vapeur et des nuages. Cette mise en place spécifique pour l'eau vient des connaissances terrestres actuelles et reste encore un cas spécifique qu'il est difficile de généraliser à toutes les molécules. Mais de manière plus générale, le module *Physique* inclut une convection sèche pour le transport vertical sous-maille de l'ensemble des traceurs.

Le transfert radiatif est résolu dans le visible (VI) et l'infrarouge (IR) selon la méthode des k -distributions proposée pour la première fois par [Ambartsumian-v \(1934\)](#). Cette méthode permet de caractériser avec peu de coefficients la complexe dépendance spectrale d'un gaz, traitée ici de façon statistique, dans une bande spectrale donnée. Cette méthode permet d'accélérer le calcul du transfert radiatif en la réalisant à une résolution modérée tout en conservant une précision satisfaisante sur les flux. À partir d'un coefficient d'absorption calculé sur une bande spectrale pour une composition donnée et pour une température et une pression à haute résolution spectrale (les raies individuelles doivent être résolues), nous déterminons la fonction de distribution cumulative $g(k)$ donnant la probabilité d'avoir un coefficient d'absorption inférieur à k . On exprime ensuite $g(k)$, fonction comprise entre 0 et 1. Le transfert de rayonnement peut se formuler en fonction de cette fonction $g(k)$ dans la bande en question et pour les caractéristiques physico-chimiques du milieu. Nous caractérisons $g(k)$ par des coefficients (typiquement 16) d'une quadrature de Gauss-Legendre. Nous devons donc stocker 16 "k-coefficients" pour chaque bande, couple (P,T) et composition. Concernant la composition, nous pouvons désormais utiliser le code *Exo-k* développé par [Jérémy Leconte](#) qui permet de calculer les coefficients pour un mélange à partir des coefficients pour des molécules individuelles. Ce code permet aussi, entre autres choses, de dégrader la résolution spectrale à partir de coefficients calculés pour des bandes plus étroites ([Leconte 2021](#)).

Le code de transfert utilise des tables pré-calculées de k -coefficients selon la gamme pression, température et de l'abondance des absorbants variables dans l'atmosphère. De plus, la résolution numérique sépare le traitement du rayonnement stellaire incident et de l'émission thermique, notées respectivement partie VI et partie IR du transfert radiatif (en référence au cas terrestre). Le modèle prend donc en entrée deux tables de k -coefficients sur des intervalles spectraux différents (mais pouvant se recouvrir partiellement). Ce découpage permet d'optimiser le calcul sur l'intervalle où l'absorption et l'émission sont respectivement dominant.

En entrée du modèle, le spectre de l'étoile est spécifié pour la résolution du transfert radiatif. Il doit être associé à une constante stellaire afin d'être renormalisé dans le module *Physique*. Pour la Terre, on utilise par exemple la valeur de 1366 W.m^{-2} à 1 UA pour le flux solaire bolométrique. De cette manière, même si la résolution de transfert radiatif s'effectue sur une gamme en longueur d'onde finie, on prend en compte l'ensemble de l'énergie stellaire. Notons que l'énergie en dehors de l'intervalle spectral du modèle est alors diluée sur l'intervalle spectral du modèle. C'est une approximation imparfaite mais cruciale pour la balance radiative de la planète, et en particulier pour établir la température de surface de manière adéquate.

2.2.3 Chimie

Le module *Photochimique* permet de calculer les variations d'abondance des espèces chimiques sur un pas de temps donné. Ces variations sont contrôlées par les taux de photolyse et la cinétique chimique (qui fait intervenir différents types de réactions, détaillés dans la section 1) ainsi que par les conditions aux limites (flux ou abondance imposée). Il est également possible de prendre en compte l'échappement atmosphérique au sommet du modèle.

L'ensemble du module *Photochimique* nécessitait une refonte pour plus de flexibilité et notamment pour pouvoir utiliser des listes de réactions et des coefficients cinétiques associés qui soient extérieurs au modèle, permettant ainsi de changer ces listes si nécessaire en fonction des atmosphères considérées. Les réactions et leur constante de vitesse étaient auparavant écrites dans le programme. Un changement de réseau chimique ou sa simple actualisation impliquait une modification fastidieuse du code, ce qui est contraire à l'objectif générique du modèle. De plus, le traitement des taux de photolyse se faisait uniquement par le biais de tables pré-calculées. Non seulement la lecture de ces tables n'était pas flexible, mais leur utilisation était trop spécifique pour l'étude des exoplanètes.

Un nouveau module *Photochimique* a donc été réalisé. Il permet une lecture flexible du réseau chimique et des tables de taux de photolyse. Il propose également une alternative générique au calcul des taux de photolyse avec un calcul in situ. Il introduit enfin le chauffage par les photolyses qui n'était jusqu'alors pas pris en compte dans le modèle. Pourtant, le chauffage par les photolyses peut apporter une contribution importante à la structure thermique de l'atmosphère, comme c'est le cas avec le chauffage stratosphérique par la couche d'ozone.

L'ensemble des options disponibles pour le module *Photochimique* sont détaillées en annexe [H](#).

2.3 Traceurs

Les traceurs sont des composés introduits dans le modèle qui vont être suivis. Ils vont subir des variations d'abondance à la fois par le transport et les différents processus physique et chimique. Il est possible de définir différents types de traceurs. Par exemple, les nuages sont définis par un traceur qui représente des particules de glace. De cette manière, les nuages sont inclus dans le schéma de transport global.

Dès lors qu'on s'intéresse à l'équilibre chimique des molécules composant l'atmosphère, le nombre de traceurs augmente considérablement afin d'introduire des réseaux chimiques cohérents. Or, la multiplication des traceurs est un ajout extrêmement chronophage. Pour résoudre ce problème, on limite dans les GCM le nombre de traceurs chimiques en développant des réseaux réduits équivalents. Cela implique une diversité de réseaux correspondant à la diversité des atmosphères planétaires. La variation récurrente des traceurs utilisés et de leurs paramètres nécessite de mettre en place un traitement plus flexible des traceurs, et ceci avant tous autres développements du module *Photochimique*.

Les détails concernant les développements sur la flexibilité des traceurs et la documentation associée sont en annexe [E](#).

2.4 Conditions aux limites chimiques

L'atmosphère est un système ouvert qui communique avec la surface et l'espace. L'abondance des espèces qui la compose se maintient dans un régime stationnaire où les flux entrant et sortant s'équilibrent. Le GCM permet de prendre en compte ces flux au bord du modèle en fonction de l'atmosphère modélisée.

2.4.1 Haute atmosphère

Dans la haute atmosphère les atomes les plus légers peuvent se détacher de l'attraction gravitationnelle de la planète. Les processus d'échappement sont multiples. L'agitation thermique des molécules, les vents stellaires, les champs magnétiques ou encore les photodissociations sont autant de source d'échappement complexe à modéliser. Il est possible de définir dans le GCM un flux global d'échappement pour chaque traceur : F_X . En prenant l'exemple de la molécule de H_2 , l'abondance du traceur est modifiée selon :

$$H_2^{top} = H_2^{top} - \frac{\Delta t \times F_{H_2}}{\Delta^{n-1} \rightarrow n_z \times dens^{top}} \quad (2.1)$$

où F_{H_2} est constant. C'est un modèle très simplifié d'échappement au sommet de l'atmosphère, dans

lequel il faut évaluer préalablement la vitesse d'échappement moyenne de l'espèce avant de l'appliquer globalement.

Dans la suite, nous utiliserons un modèle d'échappement, pour l'hydrogène, issu de [Catling et al. \(2001\)](#). Il permet de prendre en compte l'échappement atmosphérique d'hydrogène en fonction de l'abondance des espèces transportant majoritairement l'hydrogène au sein du modèle et faisant ainsi l'hypothèse d'un échappement limité par la diffusion de ces espèces porteuses d'hydrogènes.

Le flux est calculé par la formule 2.2 et met à jour l'abondance d'hydrogène par la formule 2.1.

$$F_{H_2} = 2.5 \times 10^{17} \times (H_2^{top} + 2CH_4^{top} + H_2O^{top}) \quad (2.2)$$

On ne considère pas d'échappement atmosphérique pour d'autres espèces dans la suite. L'échappement atmosphérique s'effectue plus haut dans l'atmosphère (exosphère) et seul l'hydrogène (élément le plus léger) peut avoir un effet significatif sur le modèle.

Généralement, les flux au sommet de l'atmosphère se limitent à un flux sortant dû à l'échappement atmosphérique. L'atmosphère atteint alors un état stationnaire grâce aux flux entrant à la surface.

2.4.2 Basse atmosphère

La surface est une interface complexe qui met en relation l'atmosphère avec les sols ou les océans. Il existe différents processus biologiques ou géologiques qui peuvent être à l'origine d'un puits ou d'une source pour certains traceurs. Le GCM permet encore une fois de traiter cet échange selon un modèle simplifié et global. Il est possible de définir en entrée du modèle une vitesse de sédimentation constante (puits) ainsi qu'un flux de production constant (source) pour chaque traceur. L'abondance au premier niveau est mise à jour selon :

$$X_i^{surf} = X_i^{surf} e^{-\frac{\Delta t \times V_{X_i}}{\Delta^{1 \rightarrow 2z}}} + \frac{\Delta t \times F_{X_i}}{\Delta^{1 \rightarrow 2z} \times dens^{surf}} \quad (2.3)$$

Le flux de surface n'est pas toujours contraint. Pour modéliser une atmosphère donnée grâce au GCM générique, on peut envisager d'imposer une composition à la surface. Cette méthode peut être utilisée dans le but d'étudier la stabilité de l'atmosphère ou simplement de modéliser une atmosphère dont les abondances à la surface sont observées (contrairement aux flux). Cela revient à considérer un flux de surface variable permettant d'ajuster constamment l'abondance du traceur à la surface. Ce flux peut être calculé selon :

$$F_{X_i} = (X_i^{const} - X_i^{surf}) \frac{\Delta^{1 \rightarrow 2z}}{\Delta t} dens^{surf} \quad (2.4)$$

Le modèle atteint un état stationnaire si l'ensemble des flux considérés sont définis de manière cohérente de telle sorte qu'ils puissent s'équilibrer. On détaille en annexe D les conditions aux limites utilisées pour les études menées au cours de cette thèse.

2.5 Réseaux chimiques

Un réseau de réactions chimiques est constitué d'un nombre fini de réactions. Le nombre d'espèces chimiques différentes présentes dans une atmosphère est très important, offrant un grand nombre de

Flux	F_{X_i} [molecules.m ⁻² .s ⁻¹]
Vitesse de sédimentation	V_{X_i} [m.s ⁻¹]
Valeur de surface imposée	X_i^{const} [ppmv]
Valeur de la première couche	X_i^{surf} [ppmv]
Valeur de la dernière couche	H_2^{top} [ppmv]
Épaisseur de la première couche	$\Delta^{1 \rightarrow 2} z$ [m]
Épaisseur de la dernière couche	$\Delta^{n-1 \rightarrow n} z$ [m]
Pas de temps <i>Physique</i>	Δt [s]
Densité de surface	$dens^{surf}$ [molecules.m ⁻³]

Tableau 2.2: Détails des termes utilisés pour la formulation des conditions aux limites.

combinaisons possible pour réagir entre elles. Le nombre d'espèces chimiques et de réactions que l'ont peut considérer dans un GCM est limité, si l'on veut conserver un temps de calcul raisonnable. C'est pourquoi, on construit des réseaux réduits adaptés aux conditions atmosphériques considérées (pression, température) et aux espèces chimiques que l'on veut étudier. Il est possible de sélectionner judicieusement des groupes de réactions permettant de modéliser l'abondance des espèces réservoirs ou des cycles catalytiques contrôlant la chimie des espèces étudiées. À chaque réaction est alors associée une constante de réaction chimique qui permet de résoudre l'évolution des espèces chimiques.

La cinétique chimique du réseau de réactions est résolue numériquement selon le schéma semi-implicite adaptatif ASIS (Cariolle et al. 2017) développé pour les modèles atmosphériques. Il possède l'avantage d'optimiser l'équilibre entre rapidité et précision de la résolution. Le schéma est adapté pour résoudre rapidement les équations différentielles "raides" qui présentent des variations importantes sur des durées courtes et qui sont instable pour les schémas explicites. La résolution nécessite de définir en entrée du modèle les constantes de vitesse et de séparer les réactions selon trois groupes. Ces groupes représentent les réactions monomoléculaires, bimoléculaires et quadratiques. Les réactions quadratiques sont des réactions bimoléculaires d'une espèce avec elle-même.

On détaille ci-contre la mise en place de la lecture du réseau chimique ainsi que la construction des réseaux chimiques adaptés aux études menées au cours de cette thèse.

2.5.1 Lecture du réseau

La mise en place d'un réseau flexible nécessite la prise en compte des groupes de réactions ainsi que la mise en place judicieuse de formules génériques pour le calcul des constantes de vitesse. Les développements du modèle spécifiques à ces problématiques sont détaillés en annexe F. Ils mettent en place la lecture du réseau de réaction à travers plusieurs fichiers d'entrée permettant ainsi de coupler efficacement les bases de données réactionnelles existantes au modèle. Ces modifications ont été validées en retrouvant une correspondance parfaite des résultats d'une simulation test avec l'ancien modèle.

2.5.2 Réseau terrestre

L'application du modèle atmosphérique au cas terrestre ainsi qu'à l'exoplanète TRAPPIST-1e utilise le réseau chimique développé en annexe A. Ce réseau réduit est adapté au modèle atmosphérique 3D afin d'optimiser le temps de calcul qui croit rapidement avec le nombre de traceurs. Le réseau comporte donc 29 traceurs pour 84 réactions. Il est adapté du modèle REPROBUS (Reactive Processes Ruling the Ozone Budget in the Stratosphere) utilisé pour étudier l'ozone terrestre actuel (Lefèvre et al. 1998). On y soustrait la chimie des halogènes (chlore et brome) et la chimie hétérogène qui ont un im-

pact d'ordre supérieur, ceci afin d'optimiser le modèle dans le but de réaliser une étude qualitative et non quantitative. Les constituants majeures de l'atmosphère terrestre sont l'azote, sous forme de N_2 (78%), l'oxygène, sous forme de O_2 (21%), et le carbone, sous forme de CO_2 et CH_4 . Notons également la présence importante de l'eau (H_2O) qui joue un rôle primordial dans les processus chimiques régissant l'abondance des espèces traces dans l'atmosphère, telle que l'ozone, détaillé ci-dessous.

Cycle de Chapman

Ce réseau chimique prend en compte la chimie de l'ozone, constituant fondamental de l'atmosphère terrestre. Sur Terre, l'ozone est connu pour être abondant dans la stratosphère. Il forme une couche autour de 30 km d'altitude. L'ozone est l'absorbant majeur du rayonnement proche UV et permet de protéger la surface et la vie telle qu'on la connaît de ce rayonnement qui détruit nombre de biomolécules. C'est pourquoi sa chimie est depuis longtemps étudiée. Ses principales réactions et photolyses dans la stratosphère constituent ce qu'on appelle le cycle de Chapman, du nom du scientifique Sydney Chapman qui décrivit ce mécanisme dans les années 1930.

Le cycle de Chapman est fondé sur quatre réactions qui font intervenir les trois différentes formes de l'oxygène. La photolyse de O_2 (2.5) se produit aux longueurs d'onde inférieures à 240 nm. Elle forme des radicaux O hautement réactifs. Ils se recombinent rapidement avec O_2 pour former O_3 (2.6) grâce à l'intervention d'un troisième corps qui dissipe l'excédent d'énergie et stabilise O_3 . La photolyse de O_3 (2.7) initie la réaction inverse. Elle scinde O_3 directement en O_2 et O ou sous la forme de radicaux excités $O(^1D)$ qui se dés excitent ensuite en O. Les radicaux O réagissent de nouveau avec O_2 pour établir un équilibre rapide entre O_3 et O. Le cycle se boucle grâce à la réaction de terminaison entre O_3 et O qui régénère O_2 (2.8). On représente le cycle de Chapman par le schéma bilan Figure 2.2 (Jacob 1999).

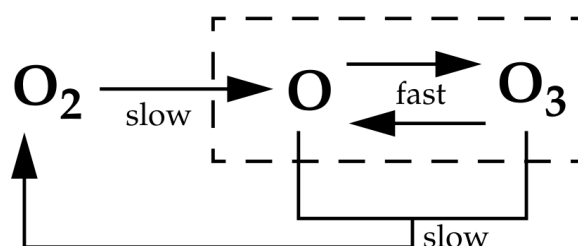
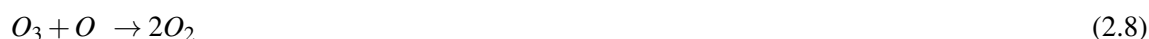
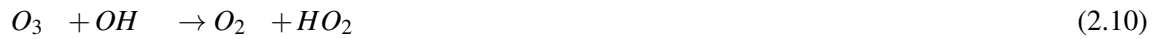


FIGURE 2.2: Schéma bilan du cycle de Chapman (Jacob 1999). Il y a un équilibre rapide entre O et O_3 selon les réactions (2.6) et (2.7). Les réactions d'initiation à partir de O_2 (2.5) et de terminaison vers O_2 (2.8) sont plus lente.

Cycle catalytique des hydroxydes

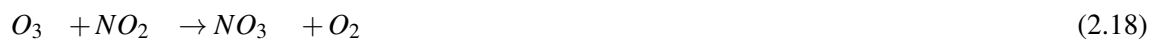
Le cycle de Chapman surestime l'ozone terrestre, car il existe des puits supplémentaires qui viennent s'ajouter à cet équilibre. Le cycle catalytique des hydroxydes est le puits majoritaire dans la

basse stratosphère. L'oxydation de la vapeur d'eau par les radicaux de haute énergie $O(^1D)$ (2.9) est à l'origine de la production d'hydroxydes OH. Ces hydroxydes réagissent avec O_3 pour former O_2 et des radicaux hydroperoxydes HO_2 (2.10). Les radicaux réagissent à leur tour avec O_3 pour former O_2 et régénérer les hydroxydes OH (2.11). Les radicaux OH peuvent de nouveau réagir avec O_3 , ce qui catalyse la perte de O_3 en O_2 (2.13). L'emballage de cette perte est limité par la réaction de terminaison entre OH et HO_2 (2.12). Elle ferme le cycle par régénération de la molécule d'eau initiatrice. Le réseau chimique prend en compte l'ensemble des réactions permettant de modéliser l'équilibre des hydroxydes.



Cycle catalytique des oxydes d'azote

La chimie des oxydes d'azote représente également un puits significatif de l'ozone dans la stratosphère terrestre. L'azote est fourni par la biosphère à travers la molécule de N_2O . Elle est particulièrement stable, ce qui lui permet d'être transportée dans la stratosphère. Son oxydation en NO (2.14) permet d'initier l'équilibre des oxydes d'azote. NO réagit avec O_3 pour former NO_2 (2.15). Ensuite, NO_2 est réduit en NO par les radicaux O (2.16). L'équilibre entre NO et NO_2 catalyse la réaction de terminaison du cycle de Chapman (2.8). L'emballage de cette perte d'ozone est limité par l'équilibre de NO_2 avec les espèces réservoirs N_2O_5 et HNO_3 . Du côté jour NO_2 est oxydé en HNO_3 par OH (2.17). Le côté nuit est moins riche en OH et NO_2 est oxydé en N_2O_5 (2.18 et 2.19). La photolyse de N_2O_5 et la photolyse de HNO_3 permettent d'établir l'équilibre de NO_2 avec ces espèces. On introduit dans le réseau chimique l'ensemble des réactions permettant d'établir l'équilibre des oxydes d'azote (illustration Figure 2.3).



Oxydation de la troposphère

Une partie du rayonnement stellaire dans le proche UV entre 300 et 320 nm atteint la troposphère. Ce rayonnement photolyse O_3 pour former $O(^1D)$. Les radicaux $O(^1D)$ forment à leur tour des radicaux OH par oxydation de l'eau (2.9). Les radicaux OH sont très réactifs et oxydent le carbone dans la troposphère, présent sous la forme CO (2.20) et CH_4 (2.21). L'ozone, à l'origine de cette oxydation, est

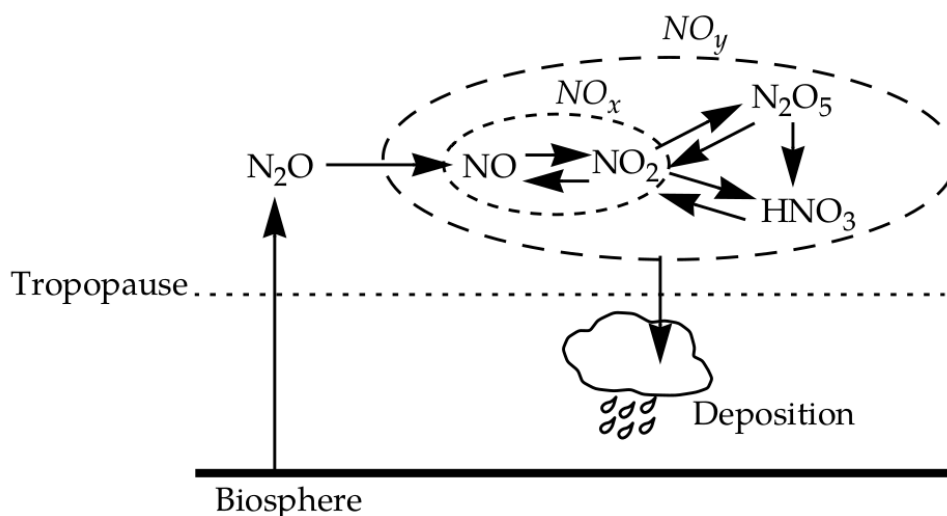
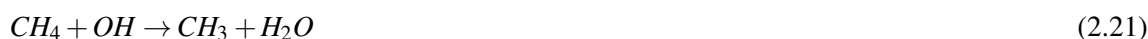


FIGURE 2.3: Schéma bilan de l'équilibre des oxydes d'azote dans la stratosphère (Jacob 1999).

transporté depuis la basse stratosphère où son temps de vie est de l'ordre de plusieurs années. Ce transport n'est pourtant pas suffisant pour limiter l'accumulation des espèces carbonées dans la troposphère terrestre. Contrairement à la stratosphère, c'est grâce aux oxydes d'azote que l'ozone consommé est régénéré suite à la catalyse de l'oxydation du carbone.



L'ensemble des processus décrit précédemment constitue un réseau chimique réduit adapté pour modéliser la troposphère et la stratosphère terrestres.

2.5.3 Réseau archéen

L'étude de la Terre archéenne il y a 2,4 milliards d'années (section 4) fait intervenir un réseau chimique réduit différent, détaillé en annexe B. Il se base sur le réseau développé pour la Terre, mais se différencie par deux points : la chimie des oxydes d'azote n'est pas prise en compte et la chimie du carbone est approfondie. Les conditions atmosphériques supposées sont différentes de la Terre. L'atmosphère est riche en composés carbonés, tels que le CO_2 et le CH_4 , et pauvre en oxygène. On a également peu de contrainte sur la chimie de l'azote au cours de cette période et on considère qu'elle a un impact négligeable sur la chimie de l'ozone étudiée. Il est donc nécessaire d'adapter le réseau chimique réduit à ces nouvelles conditions. Pour ce faire, on extrait les réactions nécessaires à la construction de ce nouveau réseau des travaux de Pavlov et al. (2001) et de Arney et al. (2016), et on retire les espèces azotées et réactions associées à la chimie de l'azote, pour un bilan de 32 espèces et 140 réactions.

L'impact des composés azotés pourrait être étudié à l'avenir, mais il faudra au préalable définir les contraintes liées aux formes de fixation de l'azote au cours de cette période ou explorer les différents cas qu'il est possible d'envisager.

2.6 Photolyse

2.6.1 Taux de photolyse

Le calcul des taux de photolyse dans notre modèle est réalisé par le code de Transfert Ultraviolet et Visible (TUV) (Madronich and Flocke 1998) développé au NCAR (National Center for Atmospheric Research, Colorado). C'est un modèle de transfert radiatif 1D plan-parallèle qui prend en compte l'absorption des molécules, la diffusion Rayleigh et la diffusion de Mie (nuages et aérosols). Le modèle propose 10 méthodes de résolution différentes dont neuf utilisent une approximation à 2-flux et une utilise une approximation à 8-flux pour une intégration angulaire plus précise mais plus coûteuse en temps de calcul. Le modèle couvre généralement une plage en longueur d'onde de 0 à 850 nm avec une résolution de 0,01 à 5 nm. Il n'est pas possible de coupler tel quel ce type de modèle avec les modèles atmosphériques 3D déjà très chronophages sans quelques ajustements. C'est pourquoi, à l'origine, le modèle TUV est utilisé afin de pré-calculer des tables de taux de photolyse, interpolées par la suite dans le modèle atmosphérique (détails section 2.6.3). Les dimensions de ces tables restent néanmoins limitées, ce qui nécessite de construire des tables avec plusieurs approximations sur les profils des espèces absorbantes ou de la température. Il est impossible de définir une dimension sur la variabilité de la couverture des nuages ou des aérosols qui sont trop diversifiées. Lors de l'étude d'exoplanètes, il s'avère impossible de construire de manière adéquate de telles tables. Il devient donc aujourd'hui nécessaire de faire le calcul des taux de photolyse au sein même du modèle atmosphérique. Suite aux développements apportés le modèle propose également le calcul des taux de photolyse par un code intégré au GCM et directement adapté de TUV.

2.6.2 Taux de chauffage photochimique

L'énergie du photon absorbée lors de la réaction de photolyse casse la molécule et chauffe localement l'atmosphère. En pratique, lors de cette interaction, seulement une partie de l'énergie chauffe localement l'atmosphère tandis qu'une autre partie est transportée par les produits puis redistribuée à travers l'atmosphère par d'autres réactions exothermiques. Pour tenir compte de cette redistribution il faudrait inclure l'ensemble des contributions thermiques des réactions exothermiques et endothermiques du réseau chimique. Dans des conditions tempérées il est raisonnable d'effectuer l'approximation d'un chauffage entièrement local des photolyses. C'est l'approximation qui est faite dans cette thèse, bien qu'il sera nécessaire d'ajuster ce développement pour étendre le modèle aux atmosphères plus chaudes et prendre en compte ce transport chimique de chaleur. Les photons les plus énergétiques sont absorbés en haut de l'atmosphère et contribuent au chauffage de la thermosphère. Lorsque l'on s'approche du domaine visible, le chauffage photochimique peut atteindre des couches plus profondes de l'atmosphère. Sur Terre, l'absorption de l'ozone dans le proche UV et le visible contribue au chauffage de la stratosphère, représenté sur la Figure 2.4. Le chauffage est tel qu'il provoque l'inversion de température de la stratosphère terrestre. Il est nécessaire de prendre en compte dans les modèles atmosphériques ces contributions thermiques liées à la photochimie. Les observations en transit peuvent sonder jusqu'à des pressions impactées par le chauffage photochimique. Même si les espèces chimiques responsables du chauffage photochimique n'absorbent pas forcément dans les bandes spectrales observées, les conséquences sur la température modifient l'absorption de l'ensemble des espèces. La compréhension des observations par les modèles nécessite de prendre en compte cette contribution.

Dans l'approche la plus simple, le taux de chauffage photochimique n'est lié qu'au transfert du rayonnement photodissociant et non à la cinétique chimique. Dans ce cas, le calcul de ces taux pourrait être pris en charge par le module de transfert de rayonnement principal du GCM mais celui fonctionnant à très basse résolution, il est plus précis d'utiliser le calcul à plus haute résolution que nous effectuons

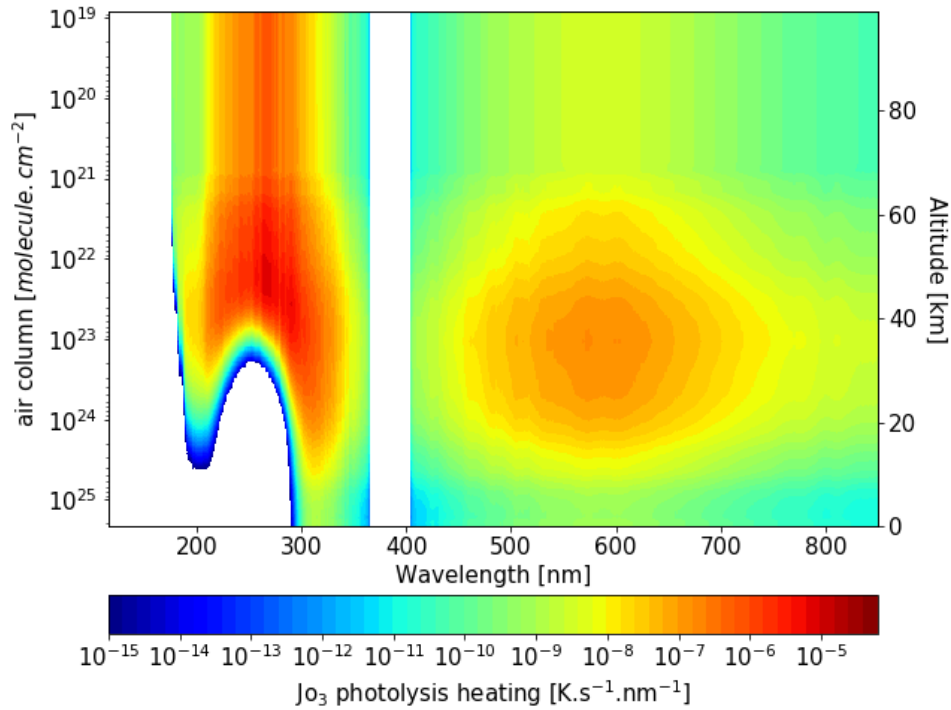


FIGURE 2.4: Taux de chauffage de la photolyse de O_3 par unité de longueur d'onde pour un angle zénithal de 60° et un profil d'ozone terrestre avec une densité de colonne d'ozone de 300 DU.

de toute façon pour calculer les taux de photolyse. Le modèle TUV (ainsi que le code dérivé implémenté dans le GCM) a ainsi été adapté pour calculer des taux de chauffage, fournis sous forme de tables à interpoler dans le cas d'une utilisation de TUV en amont des simulations avec le GCM. Les deux méthodes de calcul utilisent la formule suivante pour déterminer la tendance thermique associée :

$$dT = \sum_{i=1}^N \frac{E_{phot_i} \times c_i}{\rho_{air} \times C_{p_{air}}} \quad (2.22)$$

$$E_{phot_i} = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} E_{phot}(\lambda) \sigma_i(\lambda) q_{y_i}(\lambda) d\lambda \quad (2.23)$$

$$\rho_{air} = \frac{P \times M_{air}}{R \times T} \quad (2.24)$$

2.6.3 Tables pour les photolyses

Les tables de taux de photolyse et taux de chauffage sont calculées par TUV suivant l'approximation à 8-flux sur une grille en densité de colonne totale, en densité de colonne d'ozone, en angle zénithal et en nombre de réactions de photolyse (détails annexe G). On calcule des tables basées sur le profil d'ozone et le profil de température terrestres, ceci dans le but de valider les développements apportés

Terms	Description	Unit
dT	temperature tendency	[K.s ⁻¹]
N	number of photolysis reaction	[no unit]
E_{phot_i}	integrated flux absorbed by photochemical process i	[J.s ⁻¹]
E_{phot}	flux absorbed by all photochemical process	[J.cm ⁻² .s ⁻¹ .nm ⁻¹]
σ_i	cross section of species involved in photochemical process i	[cm ²]
q_{y_i}	quantum yield of photochemical process i	[no unit]
c_i	molecular density of species involved in photochemical process i	[molecule.m ⁻³]
$C_{p_{air}}$	atmospheric specific heat capacity	[J.K ⁻¹ .kg ⁻¹]
ρ_{air}	air density	[kg.m ⁻³]
M_{air}	mean molar mass	[kg.mol ⁻¹]
P	pressure	[Pa]
T	temperature	[K]
R	gas constant	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]

Tableau 2.3: Descriptions de la formule utilisée pour le calcul de la tendance thermique due aux photolyses.

au modèle atmosphérique mais cette démarche n'est bien sûr pas applicable de façon générique puisqu'elle suppose déjà connue la structure physico-chimique de l'atmosphère. Le modèle atmosphérique met en place une lecture générique des tables de taux de photolyses et de chauffage. Nous avons choisi l'ozone terrestre pour valider ces développements puisque ce composé est extrêmement sensible à la modélisation photochimique, assez sensible dans la basse et moyenne atmosphère à son couplage avec la circulation atmosphérique et contribue à un chauffage photochimique important à l'origine de la stratosphère. Les tables sont construites avec un profil d'oxygène constant en fraction molaire (vmr) fixé à la valeur terrestre de 0.21. Le profil de température utilisé est représenté Figure 2.6. Les nuages ne sont pas considérés, car il est impossible de considérer la trop grande diversité des distributions nuageuses au sein d'une table, et le spectre solaire provient de l'estimation à 0.0 Ga et 1.0 AU de [Claire et al. \(2012\)](#) (Figure 2.5). Deux séries de tables ont été calculées avec un profil d'ozone terrestre et un profil d'ozone constant, représentés Figure 2.6. La construction des tables avec un profil d'ozone constant permet de mettre en avant la spécificité des résultats du modèle qui utilisent la méthode des tables pré-calculées.

La grille en longueur d'onde (table 2.4) s'étend de l'UV au visible avec une résolution adaptée au spectre solaire et aux sections efficaces. En particulier, la résolution est accrue autour de la raie Lyman- α (121.5 nm) et pour les bandes Schumann-Runge de l'oxygène (175-205 nm). Au contraire, la résolution est réduite dans le visible sur la large bande d'absorption de l'ozone.

Intervalle en longueur d'onde [nm]	Résolution [nm]
0-108	1.0
108-124	0.1
124-175	0.5
175-205	0.01
205-365	0.5
365-850	5.0

Tableau 2.4: Grille en longueur d'onde du modèle TUV.

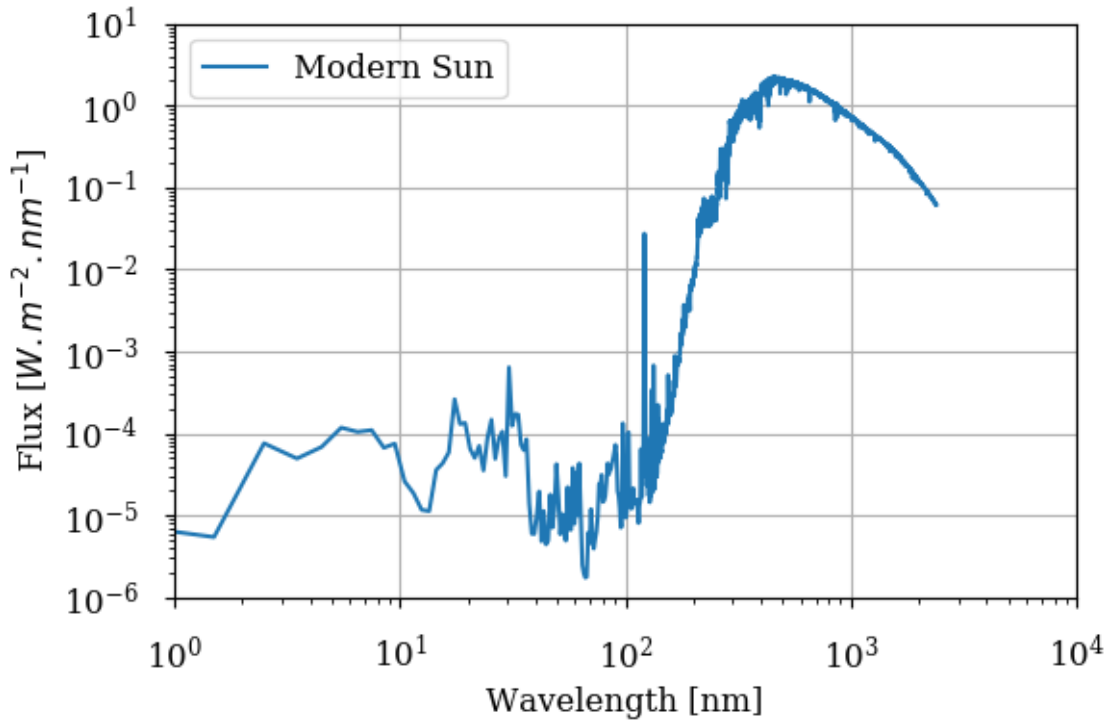


FIGURE 2.5: Spectres stellaires pour la Terre actuelle à 1 AU il y a 0.0 Ga d'après Claire et al. (2012).

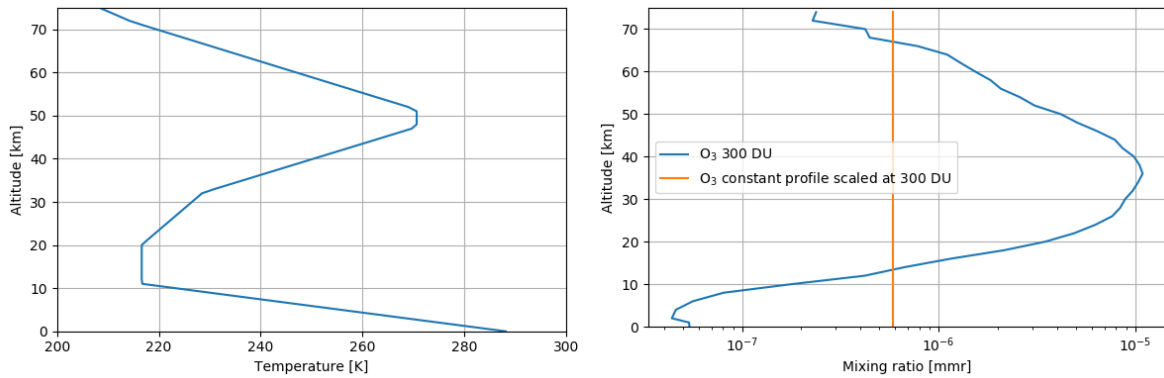


FIGURE 2.6: Profils de température et d'ozone en entrée du modèle TUV pour le calcul des tables de taux de photolyse et chauffage. Le profil d'abondance constante est normalisée à une densité de colonne d'ozone de 300 DU. Valeurs issues du modèle US Standard Atmosphere, 1976, à 45N, moyenne annuelle.

Les tables de taux de photolyse de l'ozone sont présentées figure 2.7 pour un angle zénithal de 60° (angle zénithal moyen pour les simulations 1D). Les taux de photolyse sont plus importants dans la basse atmosphère pour des profils d'ozone constant, car le rayonnement n'est pas entièrement filtré par l'accumulation de l'ozone dans la stratosphère. On réalise avec ces deux tables de taux de photolyse des simulations 1D sans prendre en compte le chauffage des photolyses (E1b et E2b nomenclature Table 2.5). On observe Figure (2.9) la divergence des résultats sur le profil d'ozone. Lors de la modélisation de l'atmosphère d'exoplanètes, ou d'autres atmosphères sur lesquelles nous n'avons pas de contraintes de structure ou de composition (comme les atmosphères primitives du Système Solaire), l'utilisation de

tables précalculées donnera lieu à des incohérences qu'il convient d'éviter et il faut inclure ce calcul dans le GCM.

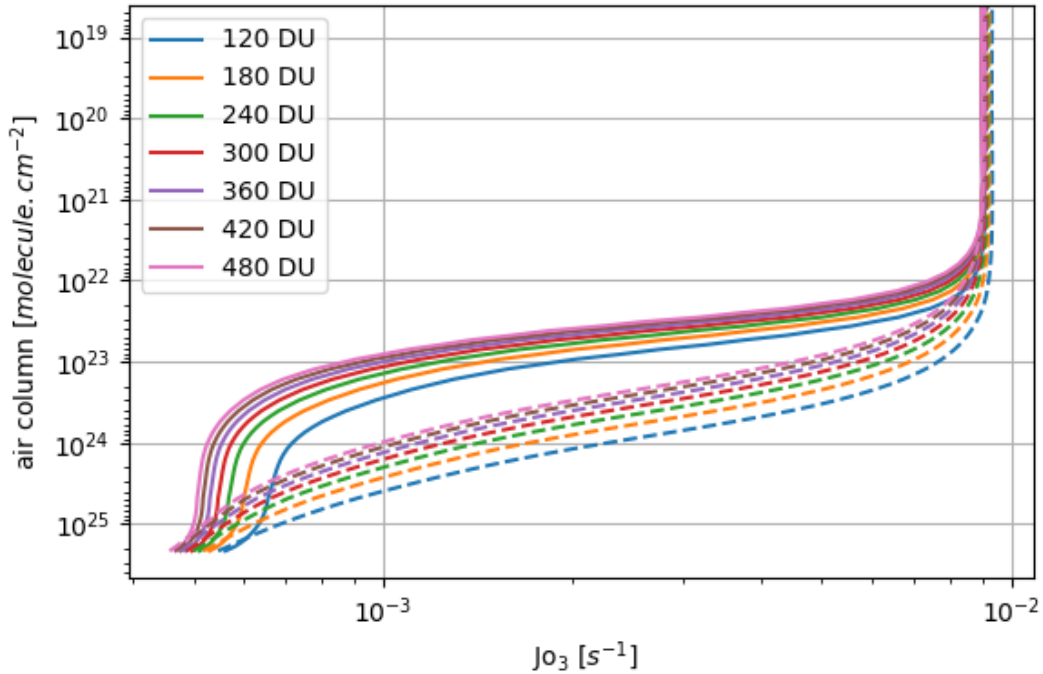


FIGURE 2.7: Table des taux de photolyse de O_3 pour un angle zénithal de 60° . Profil d'ozone terrestre (plein) et constant (pointillés).

Simulations	Photolyse		Chauffage photolyse	VI k-distributions O_3		IR k-distributions O_3	
	TUV	LMDG		Exo _k	LMDG	Exo _k	LMDG
E1 (Constant)	x		x				
E1b (Constant)	x						
E2 (Terrestre)	x		x				
E2b (Terrestre)	x						
E3		x	x				
E4		x	x	x			
E5		x	x		x		
E6		x	x			x	
E7		x	x				x
E8		x	x	x		x	
E9		x	x		x		x
E10 (Terrestre)	x		x		x		x

Tableau 2.5: Nomenclature des différentes simulations terrestres. Les tables de taux de photolyses et chauffage sont calculées par TUV soit avec des profils d'ozone "Constant" ou "Terrestre". Les tables de k-distributions pour le transfert radiatif du module physique en absorption (VI) et émission (IR) sont calculés par Exo_k avec un profil d'ozone terrestre. Lorsque les k-distributions de O_3 en absorption sont utilisés, le chauffage des photolyses dans le module chimique est limité à 285nm, ce qui représente la longueur d'onde minimum de l'intervalle des k-distributions en absorption.

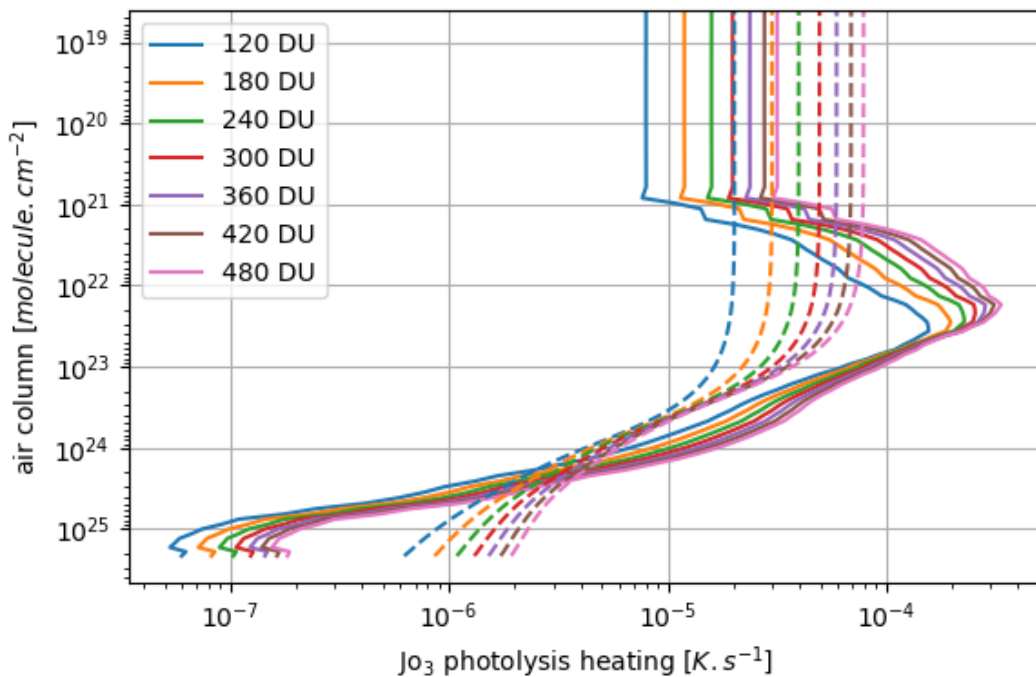


FIGURE 2.8: Table des taux de chauffage de la photolyse de O_3 pour un angle zénithal de 60° . Profils d'ozone terrestre (plein) et constant (pointillés).

Les conséquences sur la température sont encore plus importantes. Avec un profil d'ozone constant, la distribution du chauffage photochimique se localise dans la troposphère au détriment de la stratosphère (Figure 2.8). Les simulations E1 et E2, analogues aux précédentes E1b et E2b, prennent en compte les tables de taux de chauffage des photolyses. Le changement de distribution du chauffage photochimique a pour conséquence d'augmenter la température troposphérique et de réduire très significativement la température stratosphérique (Figure 2.10). La stratosphère étant moins dense elle réagit plus fortement que la troposphère à une même variation de taux de chauffage en $W m^{-3}$. C'est une conséquence majeure sur le profil thermique qui se répercute sur l'ensemble des processus atmosphériques, notamment la cinétique chimique, comme on peut le constater pour l'ozone Figure 2.9.

Pour simuler l'atmosphère d'une exoplanète, il faut fixer certains paramètres de cette atmosphère : la composition principale de l'atmosphère, sa pression à la surface notamment. Mais comme on l'a vu, modéliser la cinétique (photo)chimique peut difficilement se faire avec la même stratégie que pour, mettons, la Terre actuelle ou Mars, pour lesquelles on peut pré-calculer des taux de photolyse et de chauffage UV pour un profil atmosphérique moyen. Ce profil moyen n'est en effet pas connu en avance et pour le déterminer il faut nécessairement que le calcul de ces taux soit fait de façon cohérente au sein du GCM. C'est pourquoi le calcul des taux de photolyse et des taux de chauffage photochimique au sein du modèle atmosphérique a été développé.

2.6.4 Photolyses dans le modèle

Arteta (2005) propose le couplage d'un modèle d'atmosphère avec un modèle de calcul des taux de photolyse, nommé Fast-J (Wild et al. 2000). Fast-J présente deux optimisations par rapport à TUV qui lui permettent de calculer plus rapidement les taux de photolyse dans le but d'être couplé à des modèles de transport 3D. Le calcul numérique de l'effet des nuages sur le transfert radiatif est optimisé par une

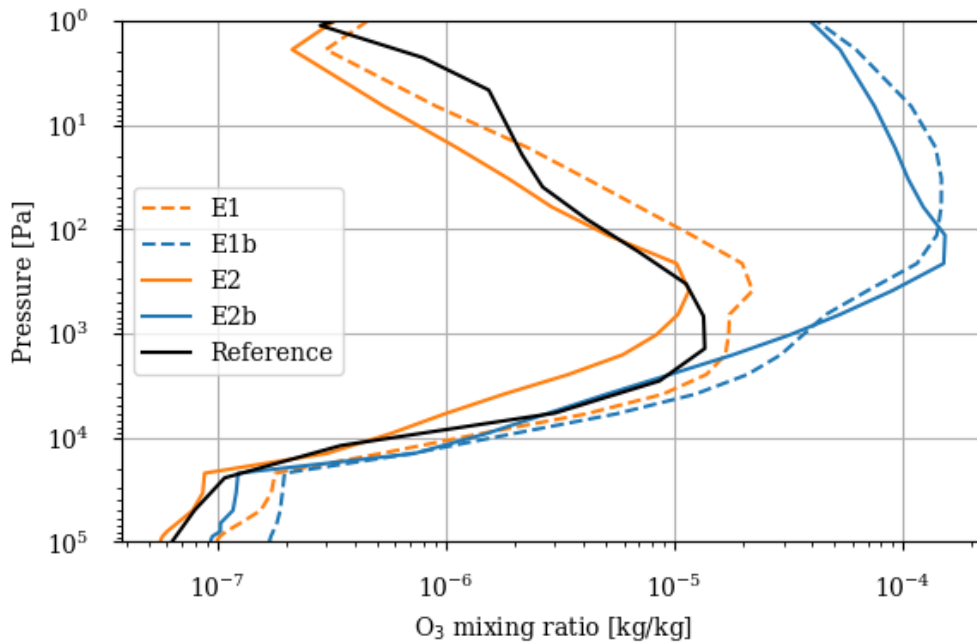


FIGURE 2.9: Profil d'ozone des simulations terrestres 1D utilisant les tables précalculées avec TUV (nomenclature Table 2.5). Tables avec profils d'ozone terrestre (plein) et constant (pointillés). La référence pour la Terre actuelle est issue de [Brasseur and Solomon \(2005\)](#).

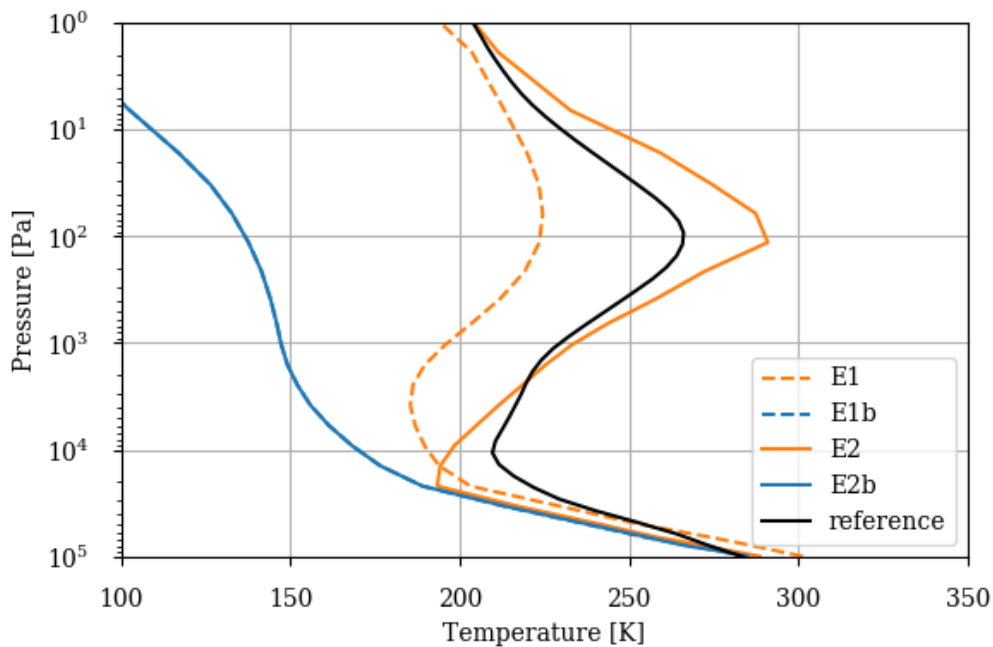


FIGURE 2.10: Profils de température des simulations terrestres 1D utilisant les tables précalculées avec TUV (nomenclature Table 2.5). Table avec profils d'ozone terrestre (plein) et constant (pointillés). La référence pour la Terre actuelle est issue de [Chandra et al. \(1990\)](#)

approximation sur les coefficients de polynômes de Legendre nécessaires à la détermination de la fonction de phase des aérosols. Mais surtout, la résolution en longueur d'onde est considérablement réduite sur 7 intervalles entre 289 et 850 nm. Cette approximation est possible grâce à la détermination de sections efficaces équivalentes sur ces intervalles, ce qui permet de reproduire les résultats obtenus par une résolution plus élevée avec moins de 10% d'erreur. Le problème majeur d'un couplage avec Fast-J pour l'étude des exoplanètes, c'est que cette deuxième optimisation est réalisée grâce à une approximation fondée sur le spectre stellaire reçu par la Terre, une optimisation trop spécifique à ce cas particulier. Néanmoins, cette démarche met en avant deux aspects importants responsables du temps de calcul accru dans le modèle TUV : le calcul par une méthode à 8-flux permettant une meilleure précision sur l'effet des nuages et la résolution en longueur d'onde élevée. Le couplage d'un modèle de transport 3D avec le modèle TUV n'est donc pas impossible, mais nécessite une sélection judicieuse de la méthode de résolution numérique et de la résolution spectrale.

L'ensemble des 10 méthodes de résolution numérique disponibles dans TUV ont été comparées dans [Arteta \(2005\)](#). En dehors de l'approximation à 2-flux δ -Eddington modifiée ([Meador and Weaver 01 Mar 1980](#)), les méthodes sont relativement équivalentes pour le calcul des taux de photolyse, à 10% près. En particulier, la méthode dite plus précise à 8-flux, mais aussi la plus chronophage, n'apporte pas de différence significative en dehors du traitement des nuages. Sachant que les tables pré-calculées ne peuvent pas prendre en compte les nuages, une première approche pour le couplage de TUV avec le modèle atmosphérique a été également de les ignorer. Il a donc été choisi d'utiliser une méthode plus rapide à 2-flux selon la méthode des flux hémisphériques moyens ([Toon et al. 1989](#)). La prise en compte des nuages modifierait légèrement la réflexion et la transmission du flux actinique, et par conséquent la distribution verticale de celui-ci. Les taux de photolyses seraient alors légèrement redistribués et l'équilibre photochimique modifié, bien que les variations attendues soient faibles.

La résolution spectrale de TUV a été réduite lors de sa mise en place dans le GCM (Table 2.4) en prenant en compte les contraintes du spectre stellaire et des sections efficaces et en gardant un pas de temps adaptatif (Table 2.6). Il est possible d'établir une grille en longueur d'onde générique à une résolution importante. Néanmoins, la sélection de la grille en longueur d'onde et sa résolution sont entièrement flexibles afin de pouvoir utiliser une résolution optimale apportant le meilleur compromis entre précision et temps de calcul. La détermination de ce compromis idéal pourra être automatisée à l'avenir en prenant en compte la précision souhaitée par l'utilisateur.

Intervalle en longueur d'onde [nm]	Résolution [nm]
0-60	6.0
60-80	2.0
80-85	5.0
85-117	2.0
117-120	5.0
120-123	0.2
123-163	5.0
163-175	2.0
175-205	0.5
205-245	5.0
245-415	10.0
415-865	50.0

Tableau 2.6: Grille en longueur d'onde du modèle TUV couplée au modèle atmosphérique.

La simulation utilisant le calcul des taux de photolyse et des taux de chauffage photochimique au

sein du GCM (E3) donne des résultats satisfaisants sur les profils de température (Figure 2.11) et d'ozone (Figure 2.11) terrestres. L'augmentation du temps de calcul est inférieure à 20%. De légères différences sont observées avec la simulation utilisant les tables pré-calculées (E2), mais un ajustement du profil d'ozone utilisé pour le calcul des tables pourrait faire converger les deux résultats. L'intérêt du calcul au sein du modèle n'est pas tant la meilleure précision obtenue, mais bien sa flexibilité. Il est possible de simuler des atmosphères avec moins de contraintes. Autrement dit, on a davantage de degré de liberté sur les espèces traces et leur photochimie associée.

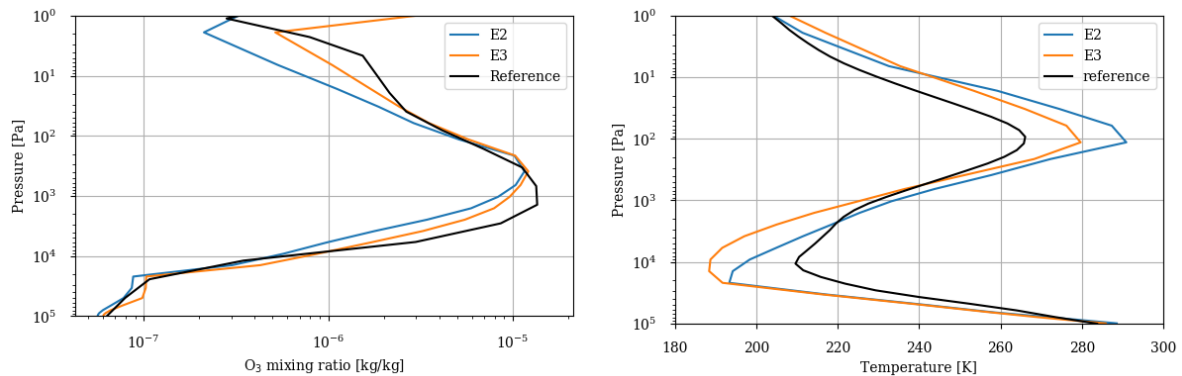


FIGURE 2.11: Profils de température et d'ozone des simulations terrestres 1D utilisant les tables précalculées avec TUV (E2) et le calcul *in situ* (E3) (nomenclature Table 2.5). La référence pour la Terre actuelle est issue de Brasseur and Solomon (2005) pour l'ozone et Chandra et al. (1990) pour la température.

On constate donc le bon fonctionnement du modèle photochimique *in situ* avec une augmentation acceptable du temps de calcul. Ce mode de fonctionnement est adopté pour l'ensemble des simulations suivantes. Dans le futur, il pourra être envisagé de développer un traitement externe au modèle atmosphérique afin de déterminer la grille en longueur d'onde optimale en entrée du module photochimique en fonction du spectre stellaire et des sections efficaces utilisées. À l'image de l'optimisation en longueur d'onde de Fast-J (Wild et al. 2000), il pourra également être envisagé de générer des sections efficaces équivalentes.

2.7 Chauffage par les photolyses

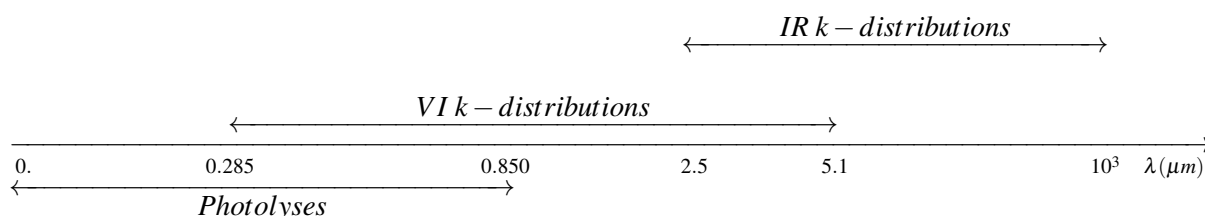
Le module *Physique* du GCM traite le transfert de rayonnement d'une façon distinction pour le flux stellaire incident (VI) et l'émission thermique (IR). Les domaines spectraux VI et IR peuvent se recouvrir en partie (notamment pour une planète chaude et/ou une étoile froide) et son chacun divisée en bandes (typiquement une vingtaine pour chacun d'eux). Le domaine VI ne couvrant pas la stricte totalité du spectre, une renormalisation est opérée de façon à ce que l'intégrale du flux stellaire incident sur l'ensemble des bandes VIS soit égale à l'intégrale du flux stellaire incident sur tout le spectre. À cela s'ajoute désormais le transfert de rayonnement du module *Photochimie*, nécessaire pour calculer les taux de photolyse, et qui selon les espèces va de l'extrême UV au visible (peu de molécules peuvent être dissociées au-delà de 250 nm mais l'ozone peut par exemple être photolysé par du rayonnement visible). Un recouvrement est donc possible entre la partie VI du module *Physique* et le transfert du module *Photochimie*. Ce recouvrement ne pose pas de problème pour ce qui est du calcul des taux de photolyse mais la question du calcul des taux de chauffage par photolyse est plus complexe. Une première possibilité pour le calcul des taux de chauffage par photolyse serait de le faire prendre en charge par la partie VI. Ce serait l'idéal car ce calcul prend en compte les nuages, aérosols et cela

permettrait de gérer en même temps et au sein des mêmes bandes les photolyses et transitions. Cela n'implique que d'inclure les sections efficaces de photolyse lors du calcul des k-coefficients. Toutefois, les absorbants, par exemple O₃ dans le cas terrestre, sont d'une abondance variable et rajoutent donc une dimension par absorbant UV variable aux grilles de k-coefficient. Dans la pratique cela ne s'avère guère envisageable de façon générique autrement que par un calcul dans le module *Physique* des k-coefficients d'une cellule du GCM par mélange des k-coefficients des espèces individuelles présentes. Ce qui est faisable mais augmente considérablement le temps de calcul. L'autre approche est d'utiliser le transfert radiatif, adapté de TUV, de la partie *Photochimie*. L'avantage est que ce calcul est de toute façon réalisé et avec une résolution plus fine que celle de VI pour déterminer les taux de photolyse. L'inconvénient est d'une part que la prise en compte de la diffusion de Mie par les nuages et aérosols n'est pas encore implémentée et d'autre part qu'il faut gérer le recouvrement spectral avec VI. Il faut notamment s'assurer que des processus de chauffage sur cette fenêtre commune ne sont pas pris en compte deux fois. Comme expliqué précédemment, l'intégrale du spectre VI est renormalisée à la valeur de la constante stellaire, c'est-à-dire l'intégrale bolométrique du flux stellaire à la distance orbitale de la planète (1366 Wm⁻² pour la Terre actuelle). Mais l'énergie déposée par les photolyses va venir s'ajouter à cette isolation, résultant en un excès d'énergie déposée qui ne sera pas toujours négligeable. Il faut donc rectifier le bilan radiatif. Cela peut se faire globalement en retirant de la constante stellaire la valeur moyenne du taux de chauffage (intégré en altitude, donc en Wm⁻²) une fois celui-ci calculé. Le calcul est réalisé en amont de la simulation et n'est donc pas parfaitement cohérent. Il faudrait effectuer ce calcul au cours de la simulation à chaque pas de temps et à chaque point de grille. C'est une perspective de développement pour le modèle. Les valeurs de cette constante stellaire, utilisées pour les différentes simulations, sont détaillées Table 2.7.

Simulations	E1	E1b	E2	E2b	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Fat1AU [W.m ⁻²]	1350	1366	1350	1366	1354	1364	1364	1354	1354	1364	1364	1364

Tableau 2.7: Irradiance des différentes simulations. L'irradiance permet la mise à l'échelle du spectre stellaire pour le transfert radiatif du module physique. Elle est ajustée afin que la balance avec l'absorption dans le module chimique décrite Figure 2.12 donne un valeur totale d'irradiance de 1366 W.m⁻² pour la Terre actuelle. Pour le modèle de Terre primitive et de TRAPPIST-1e l'absorption dans le module chimique est négligeable et on a respectivement 1115.1 W.m⁻² et 904 W.m⁻² (Gillon et al. 2017).

Domaines en longueur d'onde utilisés pour les différents calculs du transfert radiatif :



On discute ci-dessous les résultats des deux méthodes de calcul du chauffage photochimique, dans le module *Physique* ou *Photochimique*. On montre que malgré l'approximation réalisée pour la constante stellaire et la différence dans les modèles de transfert radiatif, les deux méthodes sont relativement équivalentes. L'utilisation du calcul du chauffage photochimique grâce au module *Photochimique* permettra d'être plus efficace en temps de calcul pour les études conduites dans les chapitres suivants.

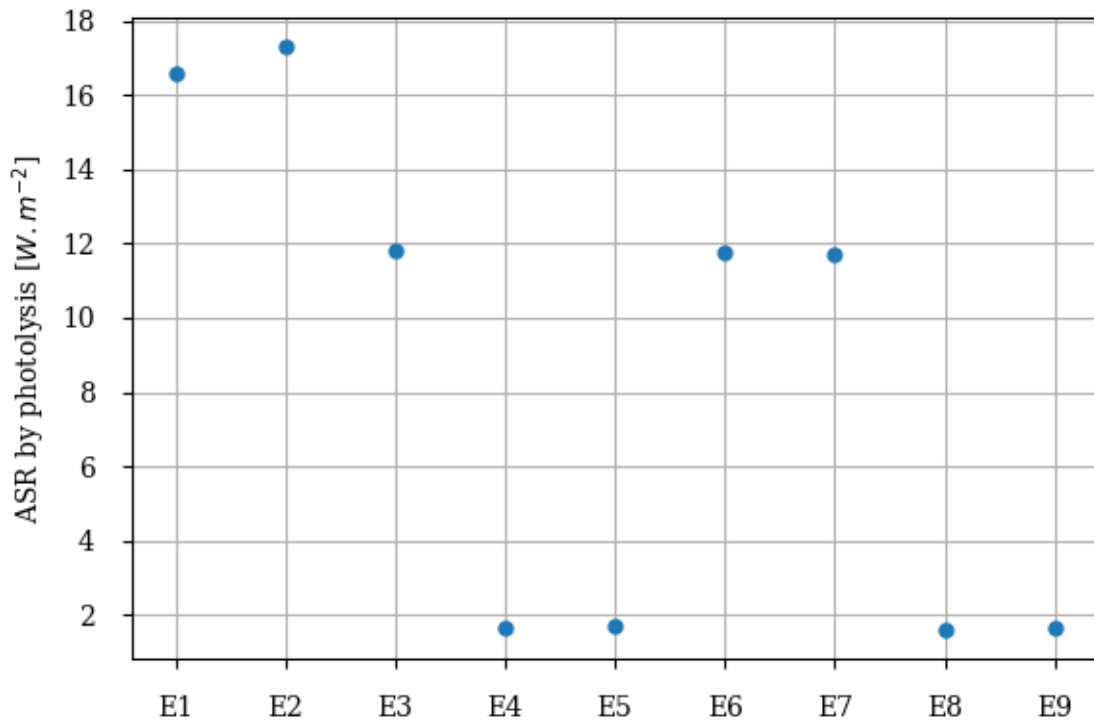


FIGURE 2.12: Radiation stellaire absorbée par les photolyses pour les différentes simulations terrestres.

2.7.1 Tables de k-coefficients

Un couplage flexible des taux de chauffage photochimique a été mis en place entre le module *Physique* et le module *Photochimique* lors du chevauchement entre le domaine spectral du transfert radiatif *Photochimique* et le domaine spectral du transfert radiatif VI dans le module *Physique*. Dans le module *Photochimique*, le calcul des taux de photolyses peut s'étendre sur le domaine spectral du transfert radiatif VI indépendamment du domaine d'intégration des taux de chauffage. Il est possible de restreindre l'intégration des taux de chauffage photochimique sur le domaine spectral amputé du domaine de chevauchement. C'est le transfert radiatif VI dans le module *Physique* qui prend le relais pour le calcul des taux de chauffage. Pour ce faire, il est nécessaire d'inclure les sections efficaces des espèces photolysées dans l'intervalle spectral de photolyse inclus dans la gamme VI. On obtient de cette manière une meilleure cohérence entre l'énergie totale incidente et son absorption au sein du modèle. On ampute tout de même la constante stellaire de l'énergie absorbée dans l'UV lointain. Cette partie du spectre est généralement entièrement absorbée dans l'atmosphère et il est donc aisé de la déterminer en intégrant le spectre stellaire en entrée.

Le cas terrestre présente un chevauchement en longueur d'onde pour l'ozone. Les simulations précédentes de la Terre utilisent une table de k-coefficients en absorption (VI) construite avec les espèces N₂, CO₂, CH₄ et H₂O. Une nouvelle table est calculée à partir de la précédente par ajout de la contribution de l'ozone. Le mélange de la table avec la section efficace de l'ozone a été effectué grâce à la librairie python *Exo_k* selon la méthode décrite dans [Leconte \(2021\)](#) et avec le profil d'ozone terrestre de [Brasseur and Solomon \(2005\)](#). Le chauffage photochimique de l'ozone est ainsi calculé en deux parties, par le module *Photochimique* et le module *physique* (simulation E4). Cette méthode donne des résultats (Figure 2.13) qui présentent une faible différence avec le calcul complet du taux de chauffage photochimique dans le module *Photochimique*. On valide la cohérence des méthodes mais il est important de noter qu'elles ne

sont pas strictement équivalentes. Les méthodes numériques de résolution du transfert radiatif ne sont pas identiques entre les deux modules, et le module *Physique* prend en compte l'effet des nuages contrairement - pour l'instant - au module *Photochimique*. Ces différences ne semblent pas être significatives pour le cas étudié mais des tests peuvent être nécessaires lors de nouvelles applications.

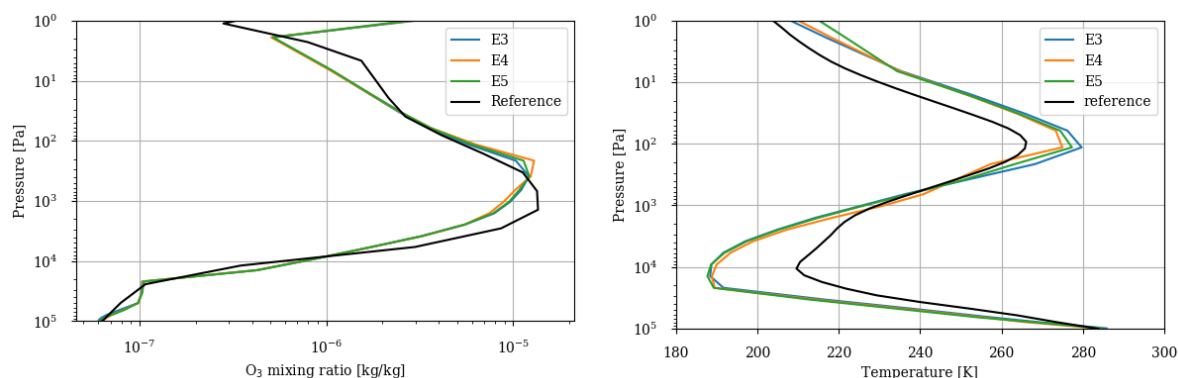


FIGURE 2.13: Profil de température et d’ozone des simulations terrestres 1D utilisant les tables de k-coefficients en absorption (VI) sans O₃ (E3), avec un profil de O₃ terrestre (E4) et avec un mélange in situ du profil de O₃ (E5) (nomenclature Table 2.5). La référence pour la Terre actuelle est issu de Brasseur and Solomon (2005) pour l’ozone et Chandra et al. (1990) pour la température.

L’utilisation de tables pré-calculées de k-coefficients implique cependant les mêmes limitations que les tables de photolyse. Dès lors que l’on souhaite inclure une espèce trace dont l’abondance est extrêmement variable, il est impossible de prédire l’abondance de l’espèce. Le calcul de la table ne peut donc pas se faire sans multiplier considérablement les dimensions de la table et perdre l’efficacité de celles-ci.

2.7.2 k-coefficients dans le modèle

Afin de remédier aux limitations des tables pré-calculées de k-coefficients, une solution analogue au calcul des photolyses in situ a été appliquée sur les tables de k-coefficients. Grâce au travail de Vatat d’Ollone et al. (2018), on introduit la possibilité de mélanger au sein du modèle atmosphérique différentes tables de k-coefficients en prenant en compte l’abondance des espèces calculée par le modèle. Le mélange reprend l’algorithme de Amundsen et al. (2017). Si l’ajout de l’ozone dans la table pré-calculée ne change pas le temps de calcul, le mélange dans le modèle ajoute un temps de calcul très conséquent. Il est donc optimisé pour ne pas s’activer plus de fois que nécessaire. Les points de grille en température, pression et vapeur d’eau sont soigneusement sélectionnés selon les besoins du modèle à chaque pas de temps. Un critère de prédominance à 10% est appliqué pour sélectionner sur chaque intervalle spectral les k-coefficients et éviter le mélange si possible. Malgré ces optimisations, le mélange des tables de k-coefficients pour la Terre (simulation E5) augmente le temps de calcul par un facteur 2 à 3. Les résultats de cette méthode sur le profil de température et le profil d’ozone (Figure 2.13) sont en accord avec les résultats obtenus grâce à la table de k-distribution en absorption (VI) pré-calculée avec un profil d’ozone terrestre. On valide la mise en place du mélange in situ. Bien que le mélange in situ apporte une plus grande flexibilité du modèle pour l’étude des exoplanètes, on met en avant tout de même l’efficacité des tables pré-calculée lorsqu’il est possible de les construire de manière adéquate.

2.7.3 Effet de serre de l'ozone

Les résultats des simulations terrestres sont en accord avec le profil d'ozone connu, issu de [Brasseur and Solomon \(2005\)](#) pour la comparaison. Un léger décalage du maximum d'ozone vers les plus basses pressions est observé, mais disparaît avec le modèle 3D soulignant le rôle connu de la circulation dans la distribution de l'ozone stratosphérique. Cependant, les simulations présentent un écart de température avec le profil terrestre connu, issu de [Chandra et al. \(1990\)](#). On observe un écart de +10 à +15 K à la stratopause et d'environ -20 K à la tropopause. Cet écart ne provient pas d'une erreur dans la mise en place du chauffage photochimique dans le modèle. La différence de balance thermique entre la stratopause et la tropopause s'explique par l'émission thermique de l'ozone qui n'est pas pris en compte.

L'ozone a une bande d'absorption très forte centrée sur $9.6 \mu\text{m}$, longueur d'onde correspondant par la loi de Wien au pic d'émission d'un corps noir à 300 K et donc à la gamme spectrale où l'émission thermique de la Terre est la plus forte. L'ozone est donc un radiateur important de l'atmosphère terrestre et un gaz à effet de serre qui tend, par cette bande infrarouge, à réchauffer la surface et la basse atmosphère tout en refroidissant la moyenne atmosphère. Sur Terre, le CO_2 et la vapeur d'eau sont les absorbants majeurs en infrarouge et donc les gaz à effet de serre principaux. Le méthane contribue également, et dans une moindre mesure l'ozone, à l'effet de serre de la Terre. Afin de prendre en compte cet effet sur le profil de température terrestre et de valider l'ensemble des développements apportés par reproduction des profils terrestres, le spectre d'absorption infrarouge de l'ozone a été récupéré de la base de données HITRAN 2012 ([Rothman et al. 2013](#)) sur la grille en température et pression nécessaire grâce à l'outil `kspectrum` ([Eymet et al. 2016](#)) puis converti en table de k-coefficients grâce à la librairie python `Exo_k`.

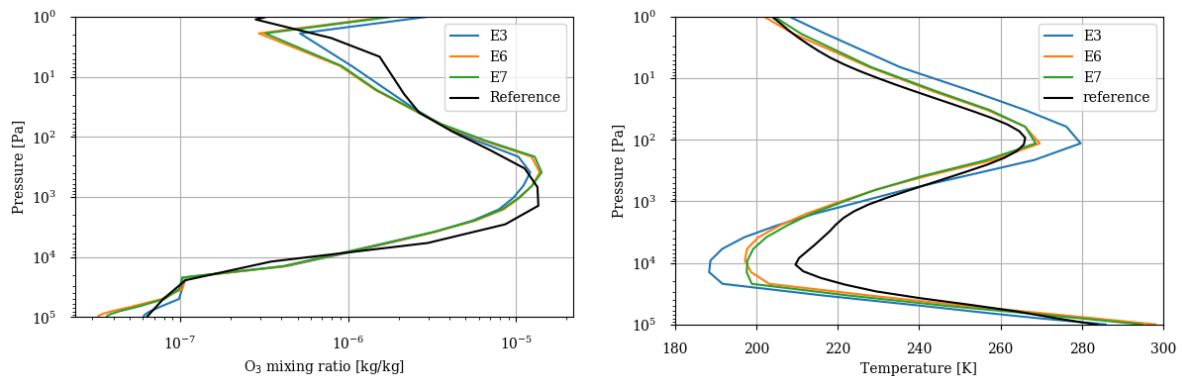


FIGURE 2.14: Profil de température et d'ozone des simulations terrestres 1D utilisant les tables de k-coefficients en émission (IR) sans O₃ (E3), avec un profil de O₃ terrestre (E6) et avec un mélange in situ du profil de O₃ (E7) (nomenclature Table 2.5). La référence pour la Terre actuelle est issu de [Brasseur and Solomon \(2005\)](#) pour l'ozone et [Chandra et al. \(1990\)](#) pour la température.

On valide l'effet de serre de l'ozone dans le modèle grâce à la table de k-coefficients en émission (IR) calculée pour l'ozone. On vérifie la cohérence des résultats pour les différentes méthodes décrites précédemment : chauffage des photolyses par le module chimique ou répartition entre le module chimique et le module physique, et utilisation de tables de k-coefficients pré-calculées ou mélangées in situ. Les résultats Figure 2.14 et Figure 2.15 présentent des résultats concluants. L'effet de serre de l'ozone est visible avec une variation de la stratopause et de la tropopause d'environ 12 K.

L'ensemble des résultats sur le couplage radiatif permettent de valider les développements apportés pour la prise en compte du chauffage photochimique et du mélange des k-coefficients.

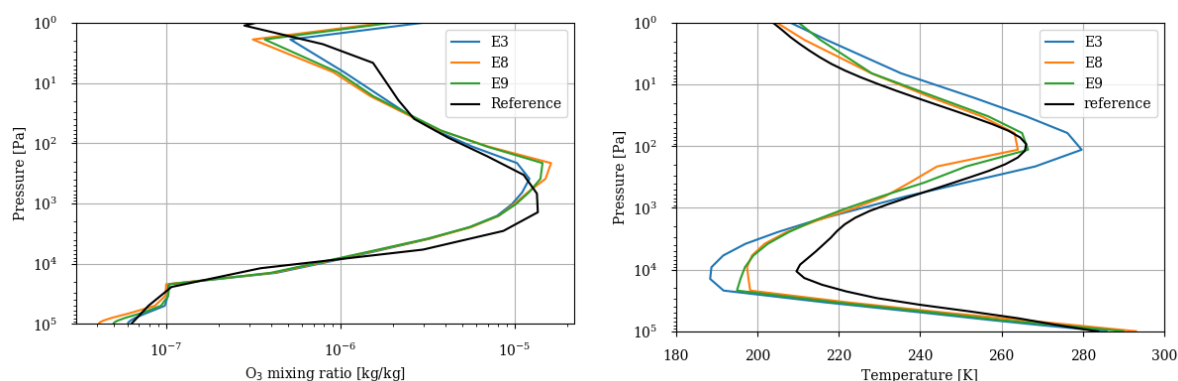


FIGURE 2.15: Profil de température et d’ozone des simulations terrestres 1D utilisant les tables de k-coefficients sans O₃ (E3), avec un profil de O₃ terrestre (E8) et avec un mélange *in situ* du profil de O₃ (E9) (nomenclature Table 2.5). La référence pour la Terre actuelle est issu de [Brasseur and Solomon \(2005\)](#) pour l’ozone et [Chandra et al. \(1990\)](#) pour la température.

2.7.4 Passage au modèle 3D

La version 1D du *LMD-générique*, qui converge bien plus rapidement vers un état stationnaire que la version 3D, permet de multiplier les simulations dans le but de tester le bon fonctionnement global des développements apportés au modèle. Cette validation doit toutefois également porter sur des simulations 3D, dans lesquelles la photochimie se couple à la dynamique. Cette validation est réalisée au travers de deux simulations qui incluent l’ensemble des développements apportés et utilisent le mélange *in situ* des k-coefficients. Elles se différencient par l’utilisation des tables de photolyse pré-calculées avec le profil terrestre (E10) ou l’utilisation du calcul *in situ* des taux photolyses (E9). La Figure 2.16 présente ces résultats. Ils sont analogues aux simulations 1D et aux données de référence issues de [Brasseur and Solomon \(2005\)](#) et [Chandra et al. \(1990\)](#). On observe un meilleur accord du gradient de température troposphérique entre la simulation 3D et la référence. Cela souligne l’importance du transport 3D sur l’ensemble des profils atmosphériques.

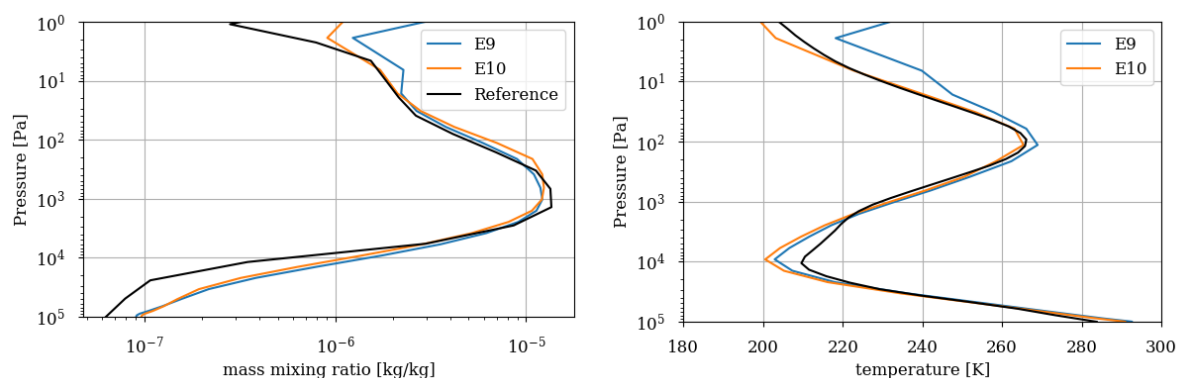


FIGURE 2.16: Profil de température et d’ozone moyen (moyenne spatiale et annuelle) des simulations terrestres 3D utilisant les tables de k-coefficients avec un mélange *in situ* du profil de O₃ et le calcul des photolyses grâce aux tables pré-calculées (E10) ou au sein du modèle (E9) (nomenclature Table 2.5). La référence pour la Terre actuelle est issue de [Brasseur and Solomon \(2005\)](#) pour l’ozone et [Chandra et al. \(1990\)](#) pour la température.

Finalement, le calcul *in situ* pour les photolyses ou les k-coefficients (c'est-à-dire couplé directement au sein du modèle) apporte une meilleure précision seulement lorsque les tables pré-calculées divergent significativement du résultat obtenu par le modèle pour l'atmosphère dans son état stationnaire. L'apport principal de ces développements est non seulement une plus grande flexibilité du modèle sur les paramètres d'entrée, mais aussi un aspect plus générique du modèle grâce à la limitation des contraintes spécifiques à chaque atmosphère. Ils permettent de modéliser les atmosphères planétaires en prenant en compte l'effet des espèces traces produites par photochimie, particulièrement variable et difficile à prévoir, mais aussi d'étudier l'observabilité de ces espèces. Le calcul du transfert UV et de taux de photolyses au sein du modèle permet une meilleure précision et de se passer d'un lourd précalcul de tables avec une augmentation de seulement 20% du temps de calcul. Toutefois, le calcul dans le GCM des k-coefficients par combinaison des k-coefficients individuels de O₃ et de ceux des tables précalculées pour un mélange N₂-CO₂-CH₄-H₂O entraîne une augmentation importante du temps de calcul, d'un facteur 2 à 3. Les variations sur le profil de température moyen ou le profil d'ozone moyen apportées par le calcul dans le GCM des k-coefficients en absorption (VI) sont inférieures à 2%. Son utilisation avec le modèle 3D est donc pour l'instant déconseillée pour des applications rapides. Il ne sera pas appliqué pour les résultats présentés dans les parties suivantes concernant l'application du modèle à l'exoplanète TRAPPIST-1e et la Terre archéenne. L'émission thermique de l'ozone dans l'infrarouge ne sera donc pas prise en compte.

Chapitre 3

Atmosphère oxygénée autour d'une naine rouge

Sommaire

3.1	Le système TRAPPIST-1	55
3.1.1	L'étoile	55
3.1.2	Les planètes	56
3.2	De la Terre à TRAPPIST-1e	57
3.3	Effets moyens	59
3.3.1	Température	59
3.3.2	Ozone	61
3.4	Effet saisonniers	62
3.5	Vitesse de rotation et circulation	63
3.6	Observations	66
3.6.1	Spectre en transmission	68
3.6.2	Inversion de données et effets verticaux	69
3.6.3	Détection par le JWST	72

Les naines rouges, ou des étoiles de type naines rouges, représentent 80 % des étoiles existantes. Cette vaste catégorie regroupe les étoiles depuis la transition avec les naines brunes, 8% de la masse du Soleil, jusqu'à des étoiles de 60 % de la masse du Soleil. Les naines rouges offrent de meilleures conditions d'observation de leur planète que les étoiles de type solaire sur nombre d'aspects :

- la profondeur des transits, proportionnelle au rapport des rayons au carré, est augmentée d'un facteur 100 pour les plus petites étoiles M.
- à température de planète donnée, la période orbitale (et donc le nombre de transits par unité de temps) est plus élevée. La période orbitale est de quelques jours dans la *zone habitable* des plus petites étoiles M.
- à période orbitale et masse de planète donnés, l'amplitude du signal de vitesse radiale est augmentée comme $M_{\star}^{-2/3}$.
- l'abondance de ces étoiles compense en partie leur faible luminosité.
- le contraste d'émission planète/étoile est favorable à une détection directe de planètes telluriques tempérée autour d'étoiles M très proches avec de futurs télescopes de type ELT.

Il a été détecté, autour de la naine rouge TRAPPIST-1, sept planètes rocheuses de tailles similaires à la Terre (Gillon et al. 2016, 2017). Trois des sept planètes se situent dans ce que l'on appelle la zone habitable. On peut simplement définir la zone habitable comme la gamme de distances à l'étoile permettant de maintenir l'eau à l'état liquide à la surface d'une planète. Ses limites autour de différents types d'étoiles sont ré-estimées par Kopparapu et al. (2013). Néanmoins, l'environnement offert par l'étoile TRAPPIST-1 à ses planètes présente de nombreuses différences à l'environnement que procure le Soleil à la Terre. Plusieurs questions se posent, et en particulier est-ce qu'une atmosphère semblable à celle de la Terre peut être maintenue dans un tel système, et peut-on l'observer ?

Notons, que l'étude de planètes terrestres autour d'une naine rouge grâce à un modèle 3D a des précédents. Suite à la découverte de Proxima b (Anglada-Escudé et al. 2016), orbitant autour de la naine rouge Proxima Centauri, Chen et al. (2018) et Yates et al. (2020) se propose d'étudier l'impact des conditions de Proxima b sur l'atmosphère de la Terre, et sur l'ozone. Le modèle CAM-chem (Lamarque et al. 2012) utilisé par Chen et al. (2018) est construit spécifiquement pour la Terre, tout particulièrement pour les calculs de photochimie associé à des tables pré-calculées, où on a montré en section 2 que les biais sur les profils d'ozone et de température pouvaient être conséquents. La différence majeure avec le cas de TRAPPIST-1 étudié reste néanmoins la distribution spectrale de la naine rouge utilisée. Non seulement le rayonnement UV-Visible est plus important dans le cas de TRAPPIST-1 par rapport aux études de Chen et al. (2018) et Yates et al. (2020), mais la répartition en le flux UV et visible diffère également, bien que Chen et al. (2018) s'intéresse aussi au cas d'une naine rouge active.

Notons également que Barstow and Irwin (2016) s'intéresse à l'observabilité de l'ozone terrestre sur les planètes TRAPPIST-1b,c,d à l'aide du JWST et du calcul d'un bruit de photon. Nous apportons au cours de notre étude non seulement une nouvelle distribution d'ozone, suite aux simulations du modèle atmosphérique, mais également une nouvelle approche plus complète de l'estimation du bruit de l'instrument JWST grâce à l'outil PandExo (Batalha et al. 2017). PandExo ne simule pas entièrement le champ de vision de l'instrument et n'inclut pas la distorsion du champ optique, les variations de réponse intrapixel, le bruit systématique des autres détecteurs ou les effets de la gigue et de la dérive du vaisseau spatial mais comprend des estimations précises et actualisées du bruit de fond, des fonctions d'étalement de points (PSF), des débits des instruments et des trajets optiques, des niveaux de saturation, du bruit de rampe, du bruit de lecture corrélé, des erreurs de champ plat et de l'extraction des données pour tous les instruments du JWST.

Dans ce chapitre, nous présentons les caractéristiques du système TRAPPIST-1, en se concentrant sur l'exoplanète TRAPPIST-1e qui se situe dans la zone habitable et qui fera l'objet d'observations par le JWST dont le lancement est prévu en octobre 2021. Nous simulons ensuite une atmosphère similaire à

celle de la Terre actuelle pour cette planète, pour mettre en avant les différences directes et indirectes liées au type spectral de l'étoile, ainsi qu'à la rotation, à la masse et au rayon de la planète. Nous discutons enfin l'observabilité d'une telle signature avec le JWST.

3.1 Le système TRAPPIST-1

3.1.1 L'étoile

L'étoile TRAPPIST-1a (anciennement nommée 2MASS J23062928-0502285) est initialement découverte suite au relevé 2MASS (Skrutskie et al. 2006) avant de prendre cette appellation suite à la découverte de planètes par le télescope TRAPPIST (Gillon et al. 2016, 2017). C'est une des 700 étoiles les plus proches du système solaire, située à une distance d'environ 12 pc. C'est une naine rouge de type spectral M dont l'âge est estimé à $7,6 \pm 2,2$ milliards d'années (Burgasser and Mamajek 2017). Ce type d'étoiles est moins grand, moins lumineux et moins massif que le soleil, ce qui leur confère une durée de vie sur la séquence principale bien plus grande pouvant aller jusqu'à 12 mille milliards d'années. Le rayon de TRAPPIST-1a est de l'ordre de 10% de celui du Soleil et sa luminosité environ 0,05% de celle du soleil. On retrouve Table 3.1 l'ensemble des paramètres stellaires, récemment mis à jour par Delrez et al. (2018) et Van Grootel et al. (2018).

Paramètres	Valeur
Distance [pc]	$12,14 \pm 0,12$
Masse [M_{\odot}]	$0,089 \pm 0,006$
Rayon [R_{\odot}]	$0,121 \pm 0,003$
Densité [ρ_{\odot}]	$51,1^{+1,2}_{-2,4}$
Luminosité [L_{\odot}]	$0,000522 \pm 0,0000019$
Température effective [K]	2511 ± 37
Métallicité [Fe/H]	$+0,04 \pm 0,08$
Âge [Ga]	$7,6 \pm 2,2$

Tableau 3.1: Paramètres stellaires de TRAPPIST-1a (Delrez et al. 2018; Van Grootel et al. 2018).

La distribution spectrale du rayonnement de TRAPPIST-1a est différentes de celle du Soleil. La température étant plus faible, le rayonnement est plus important dans l'infrarouge que le visible. L'activité magnétique qui résulte de la rotation rapide de l'étoile produit une émission importante dans les domaines X, EUV et FUV. Pour un flux intégré équivalent, le spectre de TRAPPIST-1a présente moins de flux dans le domaine visible et proche UV mais davantage dans les domaines infrarouge et UV lointain. Figure 3.1, on représente le spectre stellaire reçu par la Terre et la planète TRAPPIST-1e. On retrouve que TRAPPIST-1e reçoit moins de flux visible que la Terre mais davantage de flux en dessous de 200 nm, où se produisent les photolyses de la majeure partie des espèces. Cette valeur en longueur d'onde n'est pas anodine et rend le cas de TRAPPIST-1e très particulier pour la photochimie des atmosphères oxygénées, puisque la photolyse de l'oxygène se produit en dessous de 200 nm alors que la photolyse de l'ozone se produit au-delà.

Les naines rouges sont aussi connues pour leur forte activité photosphérique avec une fréquence élevée d'apparition de taches sombres et d'éruption. Cela implique de longues diminutions de flux et des pics d'intensité du flux stellaire pouvant avoir des conséquences à long terme sur l'atmosphère. Ces variations ne sont pas prises en compte dans la suite.

Le système planétaire TRAPPIST-1 est plus compact que le système solaire, avec la découverte

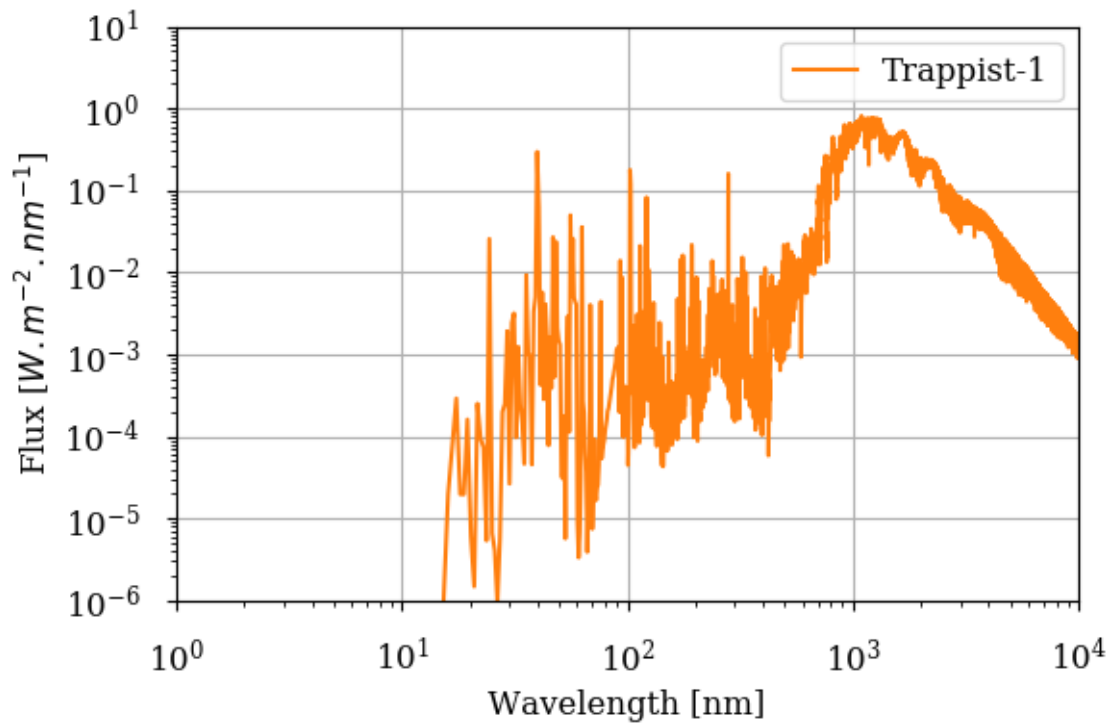


FIGURE 3.1: Spectres stellaires de TRAPPIST-1e d'après [Peacock et al. \(2019\)](#) à 0,037 AU.

de sept planètes dont la distance maximale atteint les 0.0617 AU pour la planète la plus éloignée jusqu'à alors découverte, TRAPPIST-1h. La faible luminosité de TRAPPIST-1a rapproche la zone habitable de l'étoile, ce qui permet au système d'abriter des planètes dans sa *zone habitable*.

3.1.2 Les planètes

Sept planètes de taille tellurique ont été découvertes par la méthode des transits grâce, tout d'abord, au télescope TRAPPIST ([Gillon et al. 2016, 2017](#)), puis au télescopes Spitzer ([Delrez et al. 2018](#); [Ducrot et al. 2020](#)), Kepler/K2 ([Grimm et al. 2018](#); [Ducrot et al. 2018](#)), HST ([de Wit et al. 2016](#); [De Wit et al. 2018](#)) et VLT ([Burdanov et al. 2019](#)). Elles orbitent très proche de leur étoile avec une distance entre 0,01 et 0,06 AU. Les périodes de rotation autour de l'étoile sont donc très courtes, entre 1,5 et 19 jours. Les interactions de marées à ces distances impliquent que les planètes sont en rotation synchrone ou dans des états très proches de la synchronisation, perturbés par les interactions entre planètes ([Vinson and Hansen 2017](#)). C'est-à-dire que les planètes présentent constamment la même face à leur étoile et possèdent par conséquent un côté jour et un côté nuit permanents. Cela a des conséquences majeures pour d'éventuelles atmosphères. L'atmosphère du côté nuit, qui ne reçoit pas le rayonnement de l'étoile, est plus froide et ne subit pas les réactions de photolyse. [Turbet et al. \(2018\)](#) montrent qu'en particulier pour TRAPPIST-1e, si la planète est synchrone et riche en eau, cela suffit à maintenir au moins de l'eau liquide à la surface autour du point substellaire quelque soit l'épaisseur de l'atmosphère ou les conditions initiales chaudes ou froides. De plus, [Turbet et al. \(2020\)](#) souligne la forte probabilité d'une atmosphère riche en oxygène suite à la photodissociation de H₂O et l'échappement conséquent des atomes légers d'hydrogène.

Ce système est aussi remarquable parce que ces planètes sont vraisemblablement rocheuses avec un rayon, une masse, et donc aussi une densité et une gravité de surface majoritairement identiques à

ceux de la Terre à 30% près. Les valeurs les plus récentes sont évaluées par [Agol et al. \(2021\)](#) selon la méthode de variations du moment du transit (TTV) permettant de détecter des perturbations du temps de transit produites par des planètes pouvant avoir des masses aussi petites que celle de la Terre. De plus, les planètes TRAPPIST-1e,f,g sont à une distance permettant de maintenir l'eau à l'état liquide à leur surface. C'est pourquoi on s'intéresse tout particulièrement à l'étude de la planète TRAPPIST-1e, qui fera également l'objet de futures observations par le JWST. L'ensemble des paramètres des planètes découvertes dans le système TRAPPIST-1 sont rassemblés Table 3.2.

Planètes	b	c	d	e	f	g	h
Distance [10^{-3} AU]	$11,50^{+0,28}_{-0,25}$	$15,76^{+0,38}_{-0,34}$	$22,19^{+0,53}_{-0,48}$	$29,16^{+0,70}_{-0,63}$	$38,36^{+0,92}_{-0,84}$	$46,7 \pm 1,1$	$61,7^{+1,5}_{-1,3}$
Période [jours]	$1,51087637 \pm 0,00000039$	$2,42180746 \pm 0,00000091$	$4,049959 \pm 0,000078$	$6,099043 \pm 0,000015$	$9,205585 \pm 0,000016$	$12,354473 \pm 0,000018$	$18,767953 \pm 0,000080$
Excentricité	$0,00622 \pm 0,00304$	$0,00654 \pm 0,00188$	$0,00837 \pm 0,00093$	$0,00510 \pm 0,00058$	$0,01007 \pm 0,00068$	$0,00208 \pm 0,00058$	$0,00567 \pm 0,00121$
Inclinaison [$^{\circ}$]	$89,56 \pm 0,23$	$89,70 \pm 0,18$	$89,89^{+0,08}_{-0,15}$	$89,736^{+0,053}_{-0,066}$	$89,719^{+0,026}_{-0,039}$	$89,721^{+0,019}_{-0,026}$	$89,796 \pm 0,023$
Masse [M_{\oplus}]	$1,017^{+0,154}_{-0,143}$	$1,156^{+0,142}_{-0,131}$	$0,297^{+0,039}_{-0,035}$	$0,772^{+0,079}_{-0,075}$	$0,934^{+0,080}_{-0,078}$	$1,148^{+0,098}_{-0,095}$	$0,331^{+0,056}_{-0,049}$
Rayon [R_{\oplus}]	$1,121^{+0,031}_{-0,032}$	$1,095^{+0,030}_{-0,031}$	$0,784 \pm 0,23$	$0,910^{+0,026}_{-0,027}$	$1,046^{+0,029}_{-0,030}$	$1,148^{+0,032}_{-0,033}$	$0,773^{+0,026}_{-0,027}$
Densité [ρ_{\oplus}]	$0,726^{+0,092}_{-0,091}$	$0,883^{+0,083}_{-0,078}$	$0,616^{+0,067}_{-0,062}$	$1,024^{+0,076}_{-0,070}$	$0,816^{+0,038}_{-0,036}$	$0,759^{+0,034}_{-0,033}$	$0,719^{+0,117}_{-0,102}$
Irradiation [S_{\oplus}]	$3,88 \pm 0,22$	$2,07 \pm 0,12$	$1,043 \pm 0,060$	$0,604 \pm 0,034$	$0,349 \pm 0,020$	$0,236 \pm 0,014$	$0,135^{+0,078}_{-0,074}$
Température d'équilibre [K]	$391,8 \pm 5,5$	$334,8 \pm 4,7$	$282,1 \pm 4,0$	$246,1 \pm 3,5$	$214,5 \pm 3,0$	$194,5 \pm 2,7$	$169,2 \pm 2,4$
Gravité de surface [g]	$0,812^{+0,104}_{-0,102}$	$0,966^{+0,092}_{-0,087}$	$0,483^{+0,052}_{-0,048}$	$0,930^{+0,068}_{-0,063}$	$0,853^{+0,040}_{-0,039}$	$0,871^{+0,040}_{-0,039}$	$0,555^{+0,088}_{-0,076}$

Tableau 3.2: Paramètres des planètes découvertes dans le système TRAPPIST-1 ([Delrez et al. 2018](#); [Grimm et al. 2018](#)).

3.2 De la Terre à TRAPPIST-1e

On s'intéresse à l'impact des conditions de TRAPPIST-1e sur l'atmosphère terrestre. On étudie particulièrement les variations de la couche d'ozone qui pourraient être observées sur la planète TRAPPIST-1e par rapport à la Terre. La modélisation de la planète TRAPPIST-1e grâce au modèle d'atmosphère générique diffère de la modélisation terrestre au travers de 5 paramètres, listés Table 3.3. Bien que les paramètres utilisés ne soient pas issus de l'estimation la plus récente, ils ne changent pas fondamentalement les résultats obtenus. Pour établir l'effet relatif de chaque paramètre, on se propose de faire varier progressivement ces paramètres.

Paramètres	TRAPPIST-1e	Terre
Gravité de surface [$m.s^{-2}$]	9,12	9,81
Rayon [m]	5855130,0	6378137,0
Obliquité [$^{\circ}$]	0,0	23,44
Rotation angulaire [$rad.s^{-1}$]	$1,212 \times 10^{-5}$	$7,272 \times 10^{-5}$
Irradiance [$W.m^{-2}$]	904,0	1366,0

Tableau 3.3: Paramètres utilisés pour simuler TRAPPIST-1e ([Gillon et al. 2017](#)) et la Terre.

L'étude est réalisée grâce au modèle 3D. L'application du modèle 1D ne permet pas de mettre en avant les particularités 3D de TRAPPIST-1e, telles que l'obliquité et la rotation synchrone. On utilise le calcul des photolyses au sein du modèle qui nous permet de n'imposer aucune contrainte sur le profil des espèces et donc sur l'état final du modèle après convergence. Cependant, on n'utilise pas le mélange des k-coefficients pour l'ozone et on conserve les tables en pression, température et profils de vapeur d'eau

utilisées pour la Terre avec les espèces N_2 , CO_2 , CH_4 et H_2O . Le mélange est très chronophage. De plus, on constate en section 2 que le calcul des taux de chauffage dans le module photochimique est équivalent aux k-coefficients en absorption concernant l'impact sur les profils de température et d'ozone. Seul l'effet infrarouge de l'ozone en émission est donc négligé. On pourrait s'attendre à quelques différences quantitatives sur les profils modélisés, mais les résultats resteraient a priori qualitativement identiques, ce qui représente une première approche d'étude. Le réseau chimique reste identique à celui utilisé pour modéliser la Terre.

Dans un premier temps, on établit le modèle de référence à partir du modèle terrestre recouvert à la surface uniquement par de l'eau liquide. On n'a pas d'indice sur la topographie à la surface de TRAPPIST-1e et des exoplanètes en général. On modélise alors la surface comme un océan global. L'albédo des continents étant plus élevé que celui des océans, la présence de continents diminue la température de surface moyenne. La distribution troposphérique en vapeur d'eau essentielle à l'équilibre photochimique est également fortement dépendante de la présence d'eau à la surface. C'est pourquoi l'étude comparative des effets des différents paramètres se base sur un modèle de Terre océan (T0). À partir du modèle de Terre océan, on modifie le rayon et la gravité de surface (T1). Cette variation a pour conséquence de modifier l'échelle de hauteur de l'atmosphère. À pression constante, la densité de l'atmosphère est modifiée, et donc celle des gaz à effet de serre. Ensuite, à partir du modèle de Terre océan, on modifie l'obliquité (T2). Une obliquité nulle fait disparaître les effets saisonniers observés sur la Terre. Après l'étude des conséquences de ces deux variations, on les introduit au modèle de Terre océan associées à une rotation synchrone de la Terre (T3). Deux effets sont en jeu, la vitesse de rotation est deux ordres de grandeur plus lente ($2 \times 10^{-7} \text{ rad.s}^{-1}$) modifiant le transport global au sein de l'atmosphère, et une dichotomie permanente entre le côté jour et le côté nuit s'établit. À partir de ce dernier modèle T3, on modifie la vitesse de rotation pour celle de TRAPPIST-1e (T4). On observe ainsi les conséquences d'une rotation plus rapide sur le transport dans ces conditions. Enfin, on ajuste en supplément le rayonnement stellaire reçu par la planète avec celui de TRAPPIST-1e par modification du spectre stellaire en entrée et de l'irradiation (T5). Les conséquences liées au spectre stellaire reçus par TRAPPIST-1e sont importantes, c'est pourquoi on étudie, pour finir, seulement cet effet au travers d'un modèle de Terre océan ajusté avec ce rayonnement (T6). Les différents modèles sont résumés Table 3.4.

Simulations	Gravité de surface	Rayon	Obliquité	Rotation angulaire	Irradiance
T0	TA	TA	TA	TA	TA
T1	T-1e	T-1e	TA	TA	TA
T2	TA	TA	T-1e	TA	TA
T3 (synchrone)	T-1e	T-1e	T-1e	lente	TA
T4 (synchrone)	T-1e	T-1e	T-1e	T-1e	TA
T5 (synchrone)	T-1e	T-1e	T-1e	T-1e	T-1e
T6	TA	TA	TA	TA	T-1e

Tableau 3.4: Nomenclature des différentes simulations de la Terre à TRAPPIST-1e. Valeurs des paramètres Table 3.3. La rotation "lente" correspond à la rotation de la Terre si elle était synchrone, soit $2 \times 10^{-7} \text{ rad.s}^{-1}$.

3.3 Effets moyens

On peut mettre en évidence l'impact des différents paramètres de manière globale à l'échelle de la planète en étudiant les profils moyens. Ils sont réalisés par une intégration spatiale en longitude et latitude, ainsi que temporelle sur une année terrestre.

3.3.1 Température

La Figure 3.2 représente les profils moyens de température pour les différents modèles utilisant le rayonnement stellaire reçu par la Terre. La diminution de la gravité de surface (T1) augmente la densité de gaz à effet de serre, ce qui provoque une augmentation de la température de surface moyenne de 2,6 K. L'obliquité nulle (T2) a pour conséquence de diminuer le gradient adiabatique troposphérique du profil de température moyen et déplace la tropopause à une pression plus faible, d'environ 1×10^4 à 5×10^3 Pa, ce qui augmente la température de la tropopause de 6,7 K. Des variations plus importantes surviennent lorsque l'on synchronise la planète (T3 et T4). On observe une inversion de température proche de la surface. Du côté jour, la température de surface est plus élevée et le profil est adiabatique, mais du côté nuit la température de surface est plus faible et le profil est croissant avant de s'inverser. Comme décrit dans [Leconte et al. \(2013\)](#), l'inversion du côté nuit provient de la redistribution de la chaleur qui est plus efficace près de 2-4 km d'altitude, où les vents ne sont pas amortis par la couche limite turbulente. On remarque qu'au-delà de 1×10^3 Pa le profil moyen est peu affecté contrairement à la troposphère. De plus, au-delà de 1×10^3 Pa, on observe une variation entre les profils moyens jour et nuit lorsque la planète n'est pas synchrone. La synchronisation fait disparaître ces variations au profit de variations jour et nuit dans la troposphère.

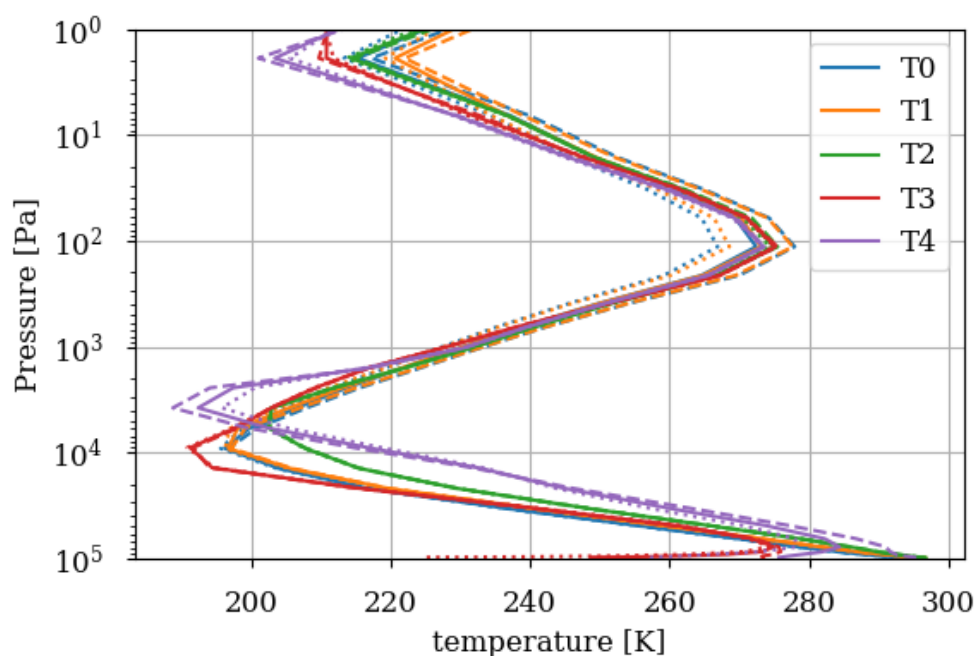


FIGURE 3.2: Profil de température des modèles T0 à T4 (nomenclature Table 3.4). Irradiation terrestre avec un océan global (T0), la gravité et le rayon de TRAPPIST-1e (T1), une obliquité nulle (T2), synchrone (T3) et la rotation de TRAPPIST-1e (T4). Profil moyen jour (pointillé), profil moyen nuit (point) et profil moyen total (plein).

La Figure 3.3 introduit les profils moyens de température des deux simulations T5 et T6 soumises au rayonnement stellaire reçu par TRAPPIST-1e dans les conditions dites respectivement de TRAPPIST-1e et d'une Terre océan pour les autres paramètres. On observe les mêmes variations que précédemment entre les profils moyens jour et nuit en fonction du caractère synchrone ou non de la planète avec la même limite à 1×10^3 Pa. Cependant, les profils moyens sont très différents du cas de référence de Terre océan (T0). La température troposphérique dans les conditions synchrones de TRAPPIST-1e (T5) est similaire au cas synchrone soumis au rayonnement terrestre, bien que plus froide du fait de l'irradiation totale moins intense. Lorsque la planète n'est pas synchrone (T6), la chaleur est répartie sur l'ensemble de la surface. Puisque l'irradiation totale est plus faible que celle reçue par la Terre, on entre dans une ère glaciaire où la surface est entièrement gelée et le profil de température suit un gradient adiabatique malgré une température de surface très froide. Ce régime de glaciation s'oppose au cercle d'eau liquide présent du côté jour dans le cas où la planète est synchrone (voir Figure 3.4). La stratosphère est identique dans les deux modèles T5 et T6, bien que largement différent des modèles soumis au rayonnement terrestre. Quel que soit le modèle, la température de la stratosphère est gouvernée par le chauffage photochimique de l'ozone. C'est pourquoi on observe une différence aussi importante selon le rayonnement reçu par la planète. Dans le cas du rayonnement reçu par la planète TRAPPIST-1e le flux UV-proche et visible est largement inférieur au cas terrestre. Cette différence se situe exactement dans les bandes d'absorption de l'ozone. C'est pourquoi la photolyse de l'ozone est fortement diminuée de même que son chauffage photochimique. Il reste néanmoins suffisant pour introduire une inversion de température stratosphérique.

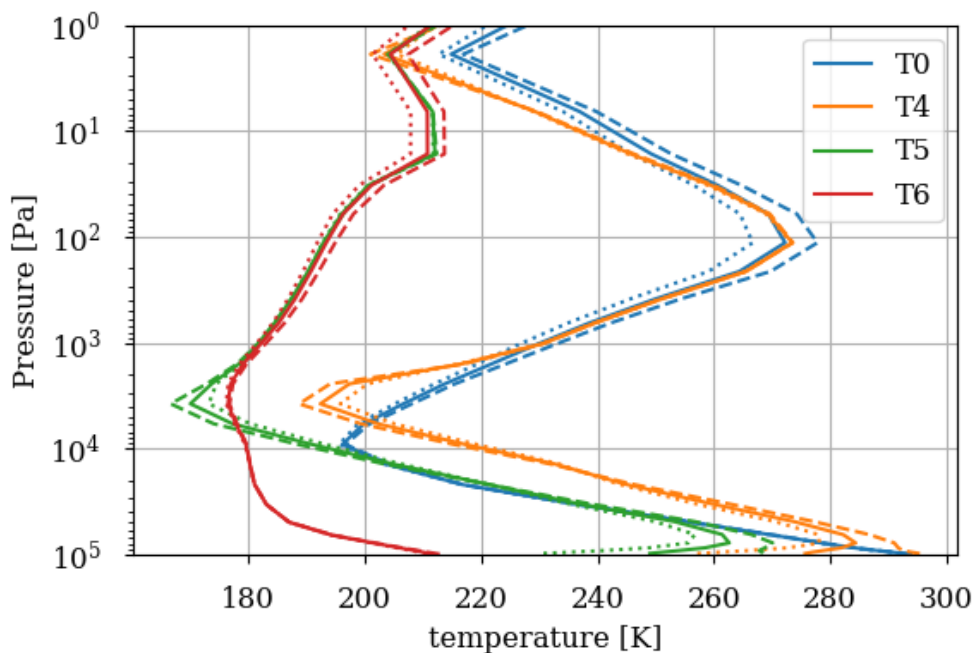


FIGURE 3.3: Profil de température des modèles T4 à T6 (nomenclature Table 3.4). Irradiation terrestre avec un océan global (T0) et l'ensemble des paramètres de TRAPPIST-1e (T4). Irradiation de TRAPPIST-1e avec les paramètres de la Terre (T6) et les paramètres de TRAPPIST-1e (T5). Profil moyen jour (pointillé), profil moyen nuit (point) et profil moyen total (plein).

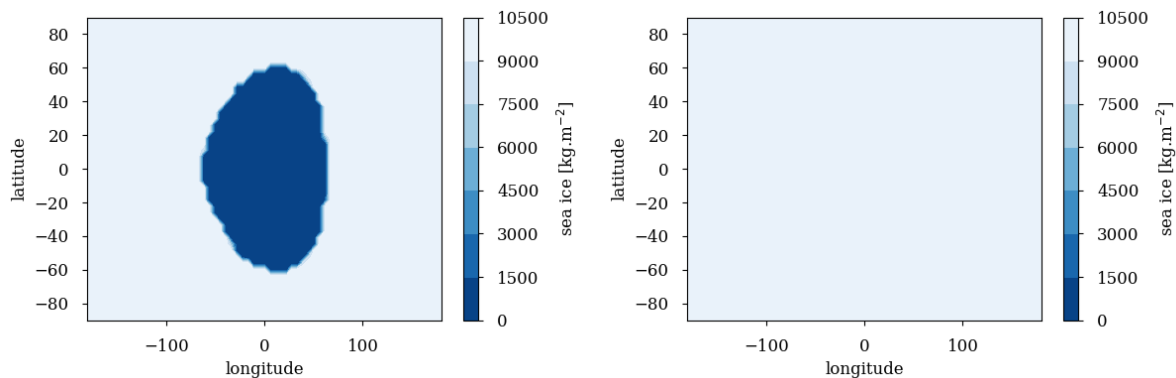


FIGURE 3.4: Couverture glaciaire pour le modèle de TRAPPIST-1e T5 (gauche) et de Terre océan soumis au rayonnement de TRAPPIST-1e T6 (droite).

3.3.2 Ozone

La Figure 3.5 représente les profils moyens d’ozone pour les différents modèles utilisant le rayonnement stellaire reçu par la Terre. Le modèle de Terre océan (T0) est dans un régime de rotation et circulation rapide, ce qui permet un mélange efficace de l’ozone de la surface jusqu’à 1×10^2 Pa. C’est pourquoi on n’observe pas de différence moyenne entre le côté jour et le côté nuit, bien que l’équilibre photochimique de l’ozone s’établisse grâce aux photolyses uniquement présentes du côté jour. C’est au-delà de 1×10^2 Pa, vers le sommet du modèle, qu’apparaissent des différences entre les profils moyens du côté jour et du côté nuit. Le temps caractéristique dynamique devient grand devant le temps caractéristique chimique de l’ozone. On observe donc entre les deux côtés la variation entre les deux régimes stationnaires qui s’établissent dans ces conditions différentes. À ces niveaux de pression, l’absence des photolyses du côté nuit et l’épuisement des produits de dissociation de l’eau (H, OH, HO₂) diminue la perte de l’ozone et induit son augmentation vis-à-vis du côté jour (Vaughan 1982; Zommerfelds et al. 1989). Ces variations sont observées pour l’ensemble des modèles. Globalement, le profil d’ozone n’est pas significativement modifié par le changement apporté aux différents paramètres. Seule la synchronisation de la planète à une vitesse de rotation particulièrement lente (T3) entraîne des variations prononcées. En particulier dans la stratosphère, une différence entre le côté jour et le côté nuit s’installe. La faible vitesse de rotation ralentit significativement la circulation générale de l’atmosphère et le temps caractéristique dynamique devient grand devant le temps caractéristique chimique de l’ozone à des pressions supérieures. Désormais, entre 1×10^3 et 1×10^2 Pa, l’ozone s’établit selon un régime stationnaire dépendant des conditions chimiques différentes entre les deux côtés dues à l’absence de photolyses du côté nuit. À ces niveaux de pression, les photolyses des espèces oxygénées étant la source d’ozone, on observe une diminution de l’ozone du côté nuit. On relève par ailleurs que du côté jour, le profil d’ozone correspond au profil moyen de référence de la Terre océan où le mélange permet de conserver ce régime stationnaire sur l’ensemble de la planète.

La Figure 3.6 introduit les profils moyens d’ozone des deux simulations T5 et T6 soumises au rayonnement stellaire reçu par TRAPPIST-1e dans les conditions dites respectivement de TRAPPIST-1e et d’une Terre océan pour les autres paramètres. Comme souligné précédemment, le rayonnement UV-proche et visible reçu par TRAPPIST-1e sont largement inférieurs à ceux reçus sur Terre. Or, c’est précisément dans ces bandes du rayonnement stellaire que s’effectue la photolyse de l’ozone. La perte d’ozone est par conséquent réduite. De plus, dans l’UV-lointain, en dessous de 200 nm, le flux stellaire est au contraire plus important sur TRAPPIST-1e. À ces longueurs d’onde s’effectue la photolyse de l’oxygène à l’origine de la production d’ozone qui est par conséquent accrue. Ces deux effets vont dans

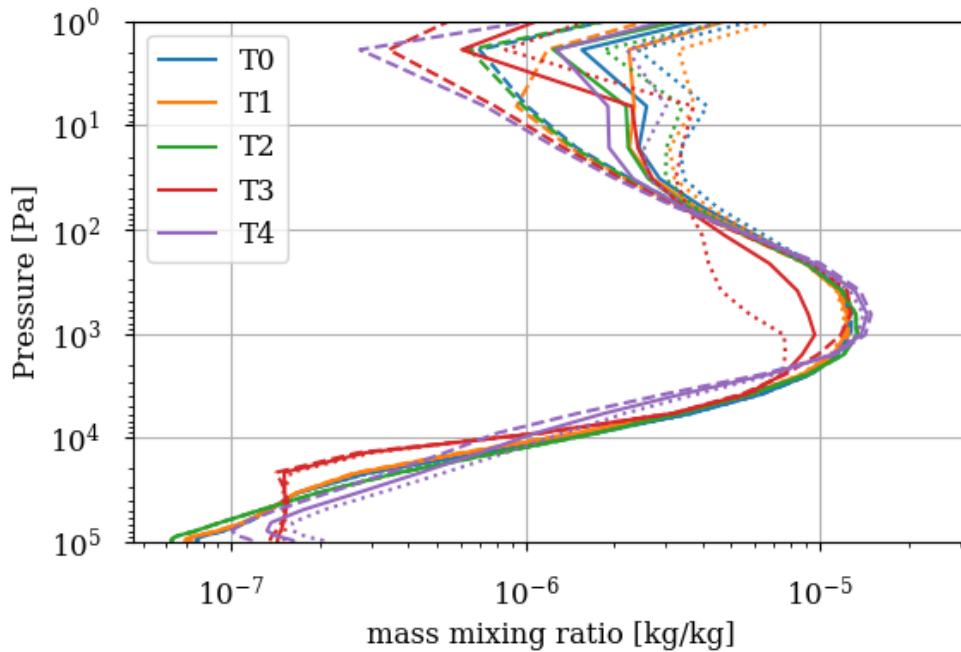


FIGURE 3.5: Profil d'ozone des modèles T0 à T4 (nomenclature Table 3.4). Irradiation terrestre avec un océan global (T0), la gravité et le rayon de TRAPPIST-1e (T1), une obliquité nulle (T2), synchrone (T3) et la rotation de TRAPPIST-1e (T4). Profil moyen jour (pointillé), profil moyen nuit (point) et profil moyen total (plein).

le même sens, c'est-à-dire un équilibre photochimique de l'ozone où l'ozone peut davantage s'accumuler. C'est pourquoi, on observe pour T5 et T6 une couche d'ozone d'un ordre de grandeur supérieure à ce qui est observé sur Terre. Les variations troposphériques entre T5 et T6 proviennent des variations en température. Lorsque la température est inférieure dans le cas de la Terre gelée, la densité de vapeur d'eau est moins importante. Les produits issus de la photolyse de l'eau sont par conséquent moins importants et donc les pertes d'ozone le sont également. On observe alors une abondance d'ozone troposphérique plus importante dans le cas où la Terre est gelée.

Finalement, on constate que les variations moyennes les plus importantes sur les profils de température et d'ozone sont apportées dans un premier temps par la synchronisation pour la basse atmosphère, mais surtout par le rayonnement stellaire. Le rayonnement reçu par TRAPPIST-1e est très particulier puisque cette balance autour de 200 nm comparée au rayonnement reçu par la Terre permet d'accroître fortement la quantité d'ozone.

3.4 Effet saisonniers

On observe sur Terre des effets saisonniers pour l'ozone au niveau des pôles (Figure 3.7). Du fait de l'obliquité non nulle, les pôles subissent de longues périodes nocturnes. Le transport étant également moins efficace aux pôles, on observe localement des variations du profil d'ozone au cours de l'hiver et automne polaire identiques aux variations nocturnes du modèle T3 synchrone et en rotation lente. Il y a une augmentation de l'ozone mésosphérique et une diminution de l'ozone stratosphérique liées à l'absence de photochimie au cours de la nuit polaire (Figure 3.7).

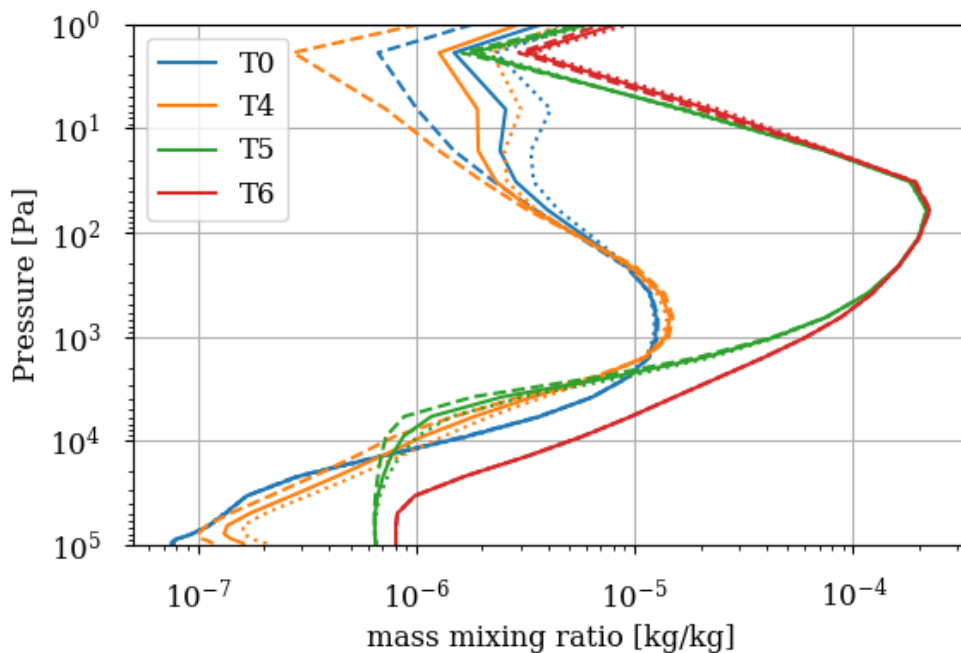


FIGURE 3.6: Profil d'ozone des modèles T4 à T6 (nomenclature Table 3.4). Irradiation terrestre avec un océan global (T0) et l'ensemble des paramètres de TRAPPIST-1e (T4). Irradiation de TRAPPIST-1e avec les paramètres de la Terre (T6) et les paramètres de TRAPPIST-1e (T5). Profil moyen jour (pointillé), profil moyen nuit (point) et profil moyen total (plein).

En modifiant l'obliquité de la planète pour une obliquité nulle on s'affranchit des effets saisonniers de la Terre. On observe une variation latitudinale constante au cours de l'année et sur l'ensemble de la planète relatif à la variation d'insolation entre l'équateur et les pôles (Figure 3.8).

Les variations saisonnières de la couche d'ozone provoquent une perte de la protection contre le rayonnement UV-proche aux pôles pour une certaine période de l'année. Cette protection est essentielle pour de nombreuses espèces à la surface de la Terre. La perte d'obliquité propose une variation latitudinale de cette protection mais néanmoins constante au cours de l'année. Cela apporte une plus grande stabilité des conditions d'insolation à la surface.

3.5 Vitesse de rotation et circulation

La vitesse de rotation de la planète est un facteur important gouvernant le transport global de chaleur et des espèces à travers l'ensemble de l'atmosphère. En synchronisant la Terre (T3), on diminue de plus de deux ordres de grandeur la vitesse de rotation angulaire de la planète. Cette rotation très lente, couplée avec la dichotomie permanente entre le côté jour et le côté nuit, apporte de fortes variations longitudinales. Elles correspondent aux deux régimes stationnaires qui s'établissent du côté jour et du côté nuit en fonction de la présence ou non des photolyses. La Figure 3.9 souligne une conservation des variations latitudinales, mais une scission totale entre les deux côtés de la planète à partir de la stratosphère vers les plus hautes altitudes, où l'équilibre chimique prédomine sur le transport. La distribution de l'ozone stratosphérique terrestre est déterminée par la circulation atmosphérique Brewer-Dobson qui est responsable du transport de l'air de la troposphère équatoriale vers la stratosphère. Lors de la synchronisation en rotation lente, on observe la rupture de la circulation de Brewer-Dobson [Proedrou and Hocke \(2016\)](#).

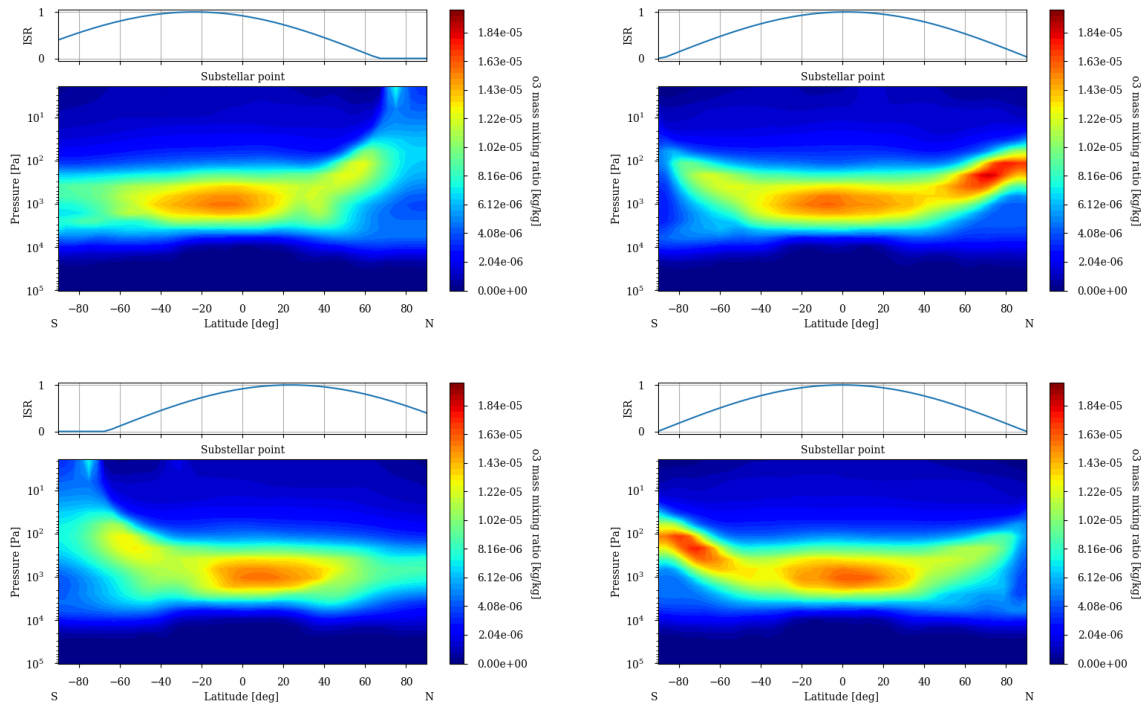


FIGURE 3.7: Profils d’ozone en fonction de la latitude et au point de longitude substellaire. Modèle T0 avec une Terre océan (nomenclature Table 3.4). Pôle sud à -90° et pôle nord à 90° . Solstice été sud (haut, gauche), équinoxe automne sud (haut, droite), solstice hiver sud (bas, gauche), équinoxe printemps sud (bas, droite).

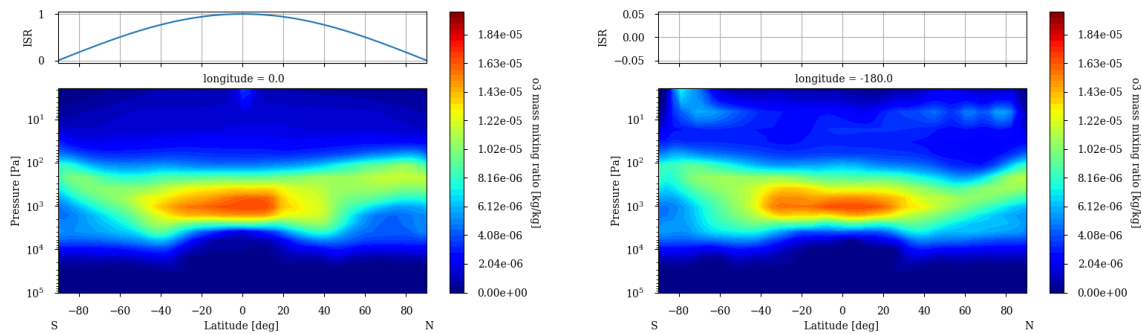


FIGURE 3.8: Profils d’ozone en fonction de la latitude au point de longitude substellaire (gauche) et anti-substellaire (droite). Modèle T2 avec une obliquité nulle (nomenclature Table 3.4).

Avec l’augmentation de la vitesse de rotation (T4 et T5), on établit un régime de circulation rapide de la planète synchrone. Elle est en super-rotation. Ce type de régime est décrit par [Leconte et al. \(2013\)](#). L’apparition d’un jet équatorial d’ouest en est aux moyennes altitudes mélange efficacement l’atmosphère mais induit l’apparition de deux vortex à l’échelle de la planète. Ils sont localisés aux moyennes latitudes du côté ouest du point substellaire. Ils maintiennent deux zones aux températures plus froides visibles Figure 3.10 pour le modèle complet de simulation de la planète TRAPPIST-1e (T5). La coupe longitudinale Figure 3.11 montre un impact sur l’ensemble du profil de température avec plusieurs inversions de température. Les deux conséquences majeures sont la variation d’humidité et la variation de

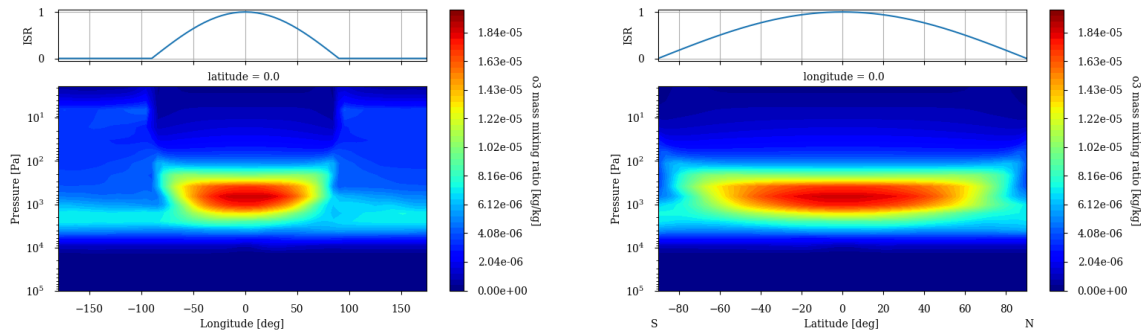


FIGURE 3.9: Profils d’ozone en fonction de la longitude (gauche) et en fonction de la latitude (droite) passant par le point substellaire. Modèle T3 avec une rotation synchrone lente (nomenclature Table 3.4).

densité de l’atmosphère.

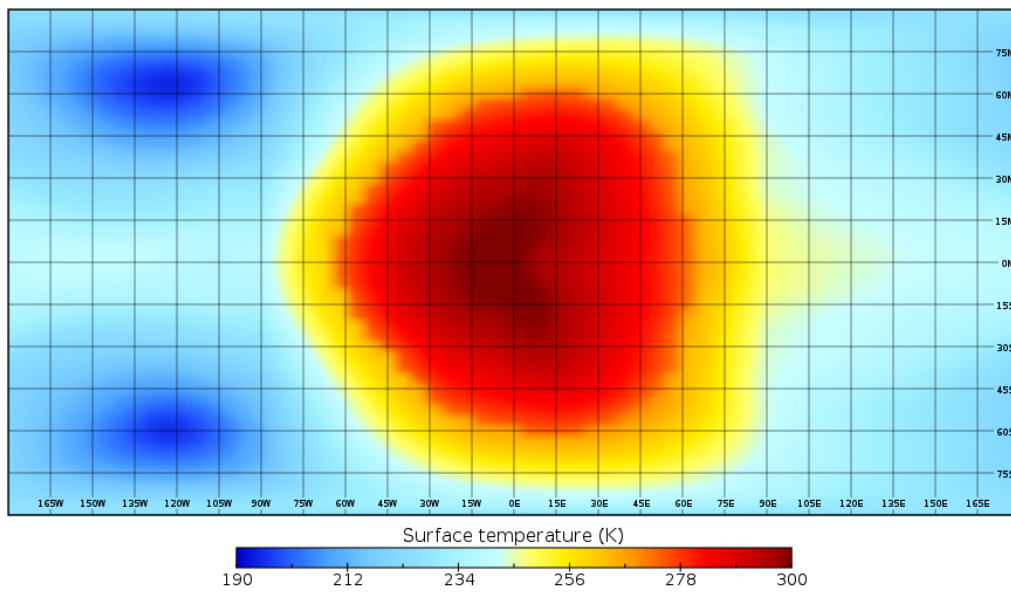


FIGURE 3.10: Température de surface du modèle T5 de simulation de TRAPPIST-1e (nomenclature Table 3.4).

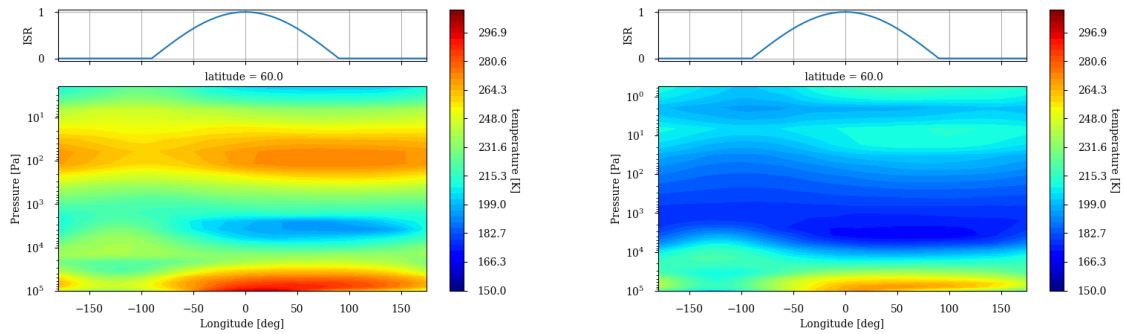


FIGURE 3.11: Profils de température en fonction de la longitude à une latitude de 60° pour les modèles T4 (gauche) et T5 (droite). Modèle TRAPPIST-1e sans obliquité, synchrone avec une rotation rapide et respectivement avec l'irradiation terrestre et l'irradiation de TRAPPIST-1e (nomenclature Table 3.4).

La diminution de température accroît la densité de l'atmosphère pour un niveau de pression donnée. Une conséquence indirecte sur la représentation des profils des espèces chimiques est donc une augmentation de la densité de colonne. On retrouve Figure 3.12 une densité de colonne d'ozone plus importante au niveau des points froids. Néanmoins, il faut également ajouter l'effet direct de la variation d'humidité sur la quantité d'ozone. Les profils d'abondance longitudinaux Figure 3.13 pour l'ozone montrent qu'il existe aussi des variations au niveau des points froids indépendamment de la variation de densité. La différence d'altitude de la couche d'ozone entre les modèles T4 (irradiation terrestre) et T5 (irradiation TRAPPIST-1e) montre aussi que l'impact est plus important aux basses altitudes. Les variations de température sont non seulement plus importantes dans la basse atmosphère, mais l'abondance en vapeur d'eau y est également plus sensible à la température. La vapeur d'eau est à l'origine de radicaux OH qui catalyse la destruction d'ozone. Une température plus faible signifie une abondance plus faible en vapeur d'eau. C'est pourquoi on observe une abondance d'ozone plus importante dans la basse atmosphère au niveau des points froids. De plus, la contribution majeure de l'ozone à la densité de colonne se situe proche de la surface et dans la basse stratosphère. Ce qui justifie que malgré les variations modérées en abondance de la couche d'ozone située dans la haute stratosphère, on observe une variation importante de la densité de colonne.

Pour le modèle complet de l'exoplanète TRAPPIST-1e (T5), on note finalement que la couche d'ozone est relativement homogène. En particulier proche des limbes, la distribution d'ozone présente de faibles variations latitudinales (Figure 3.14). Par conséquent, on ne s'attend pas à observer des effets de géométries 3D horizontaux lors de l'acquisition d'un spectre en transit.

3.6 Observations

Les conditions d'irradiation particulières de l'exoplanète TRAPPIST-1e permettent de maintenir une couche d'ozone plus abondante que la Terre d'environ un ordre de grandeur. Avec les nouvelles observations toujours plus précises, on peut envisager la possibilité de détecter des signatures de l'ozone sur des exoplanètes similaires à la Terre orbitant autour de petites étoiles, tel que TRAPPIST-1e. En octobre 2021 est prévu le lancement du JWST. Ce télescope va observer un grand nombre d'exoplanètes de manière inédite sur une large gamme en longueur d'onde infrarouge (0,6 à 28,3 μm) et avec une résolution importante (4 à 3000) (Beichman et al. 2014). On retrouve Figure 3.15 les caractéristiques des différents instruments. En particulier, la planète TRAPPIST-1e sera une de ses cibles (4 transits avec NIRSPEC/Prism, GTO program 1331, PI Nicole Lewis). L'ozone présente une signature spectrale infra-

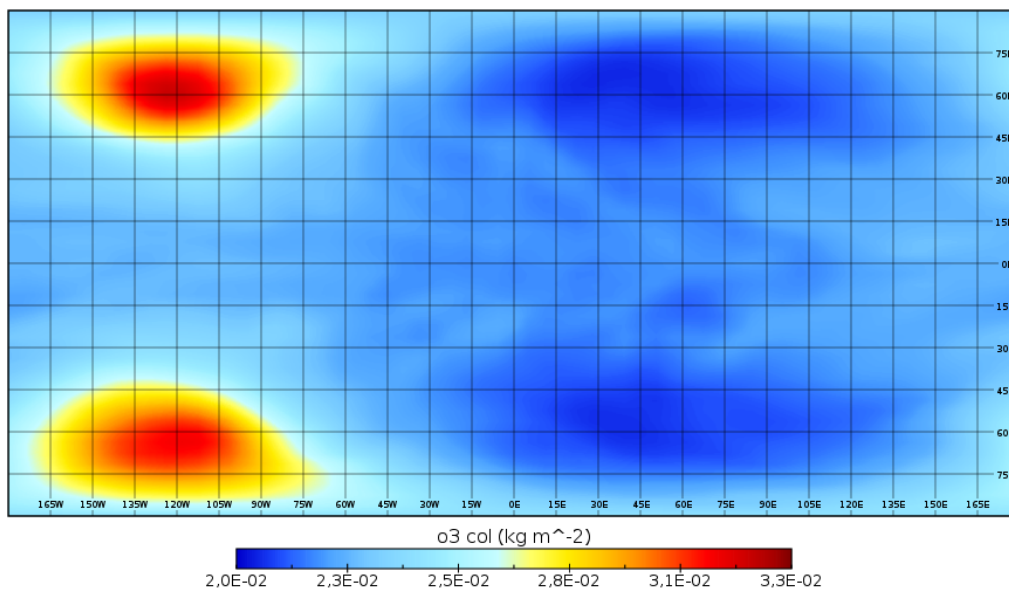


FIGURE 3.12: Densité de colonne d’ozone du modèle T5 de simulation de TRAPPIST-1e (nomenclature Table 3.4).

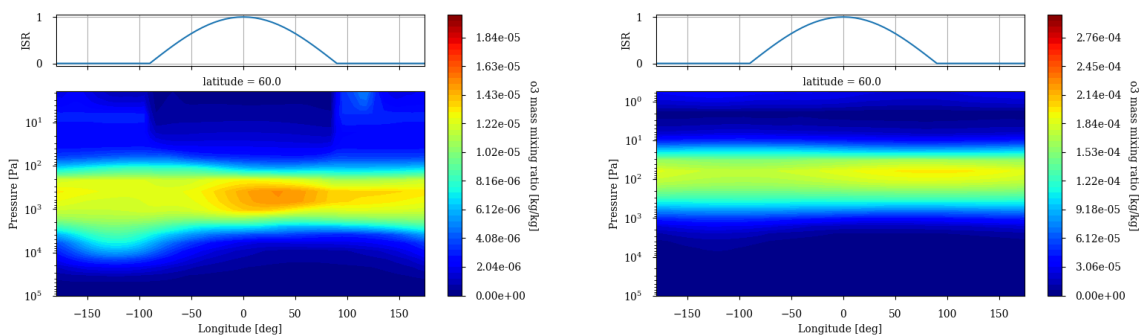


FIGURE 3.13: Profils d’ozone en fonction de la longitude à une latitude de 60° pour les modèle T4 (gauche) et T5 (droite). Modèle TRAPPIST-1e sans obliquité, synchrone avec une rotation rapide et respectivement avec l’irradiation terrestre (T4) et l’irradiation de TRAPPIST-1e (T5) (nomenclature Table 3.4).

rouge proche de $10 \mu\text{m}$ relativement importante. Cette signature apparait dans une fenêtre en longueur d’onde où les autres gaz majoritaires, tels que CO_2 ou H_2O , sont relativement transparents. C’est donc une fenêtre idéale pour caractériser la présence d’ozone dans l’atmosphère. Grâce à des outils numériques, on se propose d’étudier dans cette partie l’observabilité, en particulier par le JWST, de l’ozone sur Trappsit-1e en supposant qu’elle possède une atmosphère oxygénée telle que modélisée précédemment (T5).

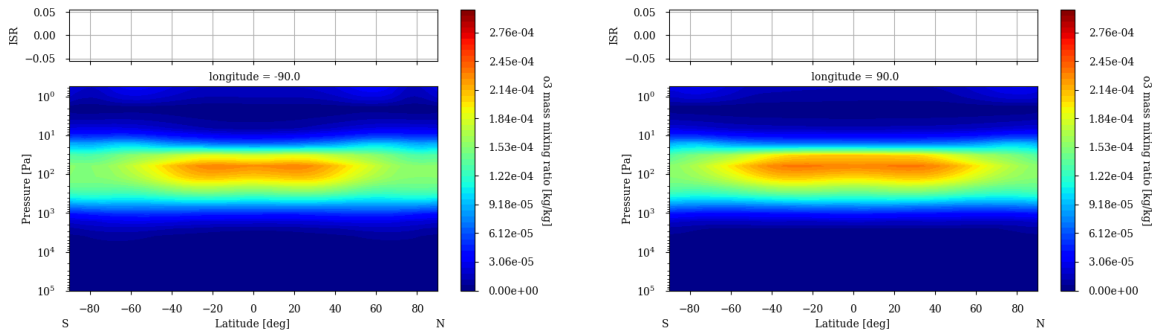


FIGURE 3.14: Profils d’ozone en fonction de la latitude à une longitude de -90° (gauche) et 90° (droite) pour le modèle complet de TRAPPIST-1e (T5) (nomenclature Table 3.4).

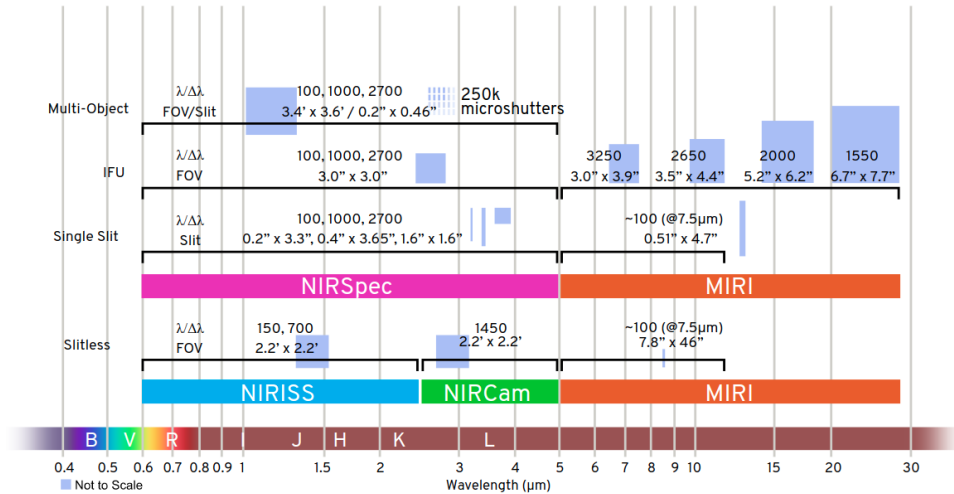


FIGURE 3.15: Caractéristiques des instruments du JWST.

3.6.1 Spectre en transmission

L’observation du transit d’une planète autour de son étoile permet de déterminer son rayon apparent. Si la planète possède une atmosphère, le rayon apparent varie en fonction de la longueur d’onde d’observation. L’atmosphère étant constituée d’espèces absorbantes, elle filtre plus ou moins le rayonnement stellaire à chaque longueur d’onde en fonction de sa composition. Se dessine alors le spectre d’absorption de l’atmosphère de la planète, ou aussi spectre en transmission. Grâce à ce procédé, on peut en déduire la composition atmosphérique des planètes par inversion des spectres observés.

Il est possible de simuler un transit grâce à des modèles numériques et d’évaluer théoriquement des spectres en transmission. Le modèle Pytmosph3R (Caldas et al. 2019) permet de réaliser des spectres en transmission à partir de modèle atmosphérique 3D, tel que le GCM générique développé ici. Il permet de prendre en compte de manière inédite la géométrie 3D des atmosphères lors du calcul des spectres en transmission. Il a été montré, grâce à ce modèle, que les effets 3D peuvent significativement modifier la forme du spectre en transmission (Pluriel et al. 2020; Pluriel 2020). Les conséquences sont très marquées pour les planètes très chaudes, quelques milliers de Kelvin, où les variations au niveau des limbes sont importantes. Les limbes correspondent à la partie de l’atmosphère sondée lors de l’obtention d’un spectre en transmission, ils se situent à la frontière entre le côté jour et le côté nuit. Pour les planètes tempérées, telle que TRAPPIST-1e, les variations sont plus faibles entre le côté jour et nuit, et ces effets 3D sont

relativement négligeables.

On réalise le spectre en transmission de l'atmosphère de TRAPPIST-1e modélisé précédemment (T5). La gamme en longueur d'onde étudiée (environ 1 à 10 μm) est caractéristique des signatures de l'ozone et du domaine d'observation du JWST. Le spectre est réalisé en considérant progressivement les différents absorbants majoritaires de l'atmosphère afin de mettre en évidence les différentes signatures. La Figure 3.16 réunit les spectres incluant progressivement l'absorption de H_2O , CO_2 , CH_4 , O_3 et les nuages. On peut identifier entre 8 et 10 μm la signature majoritaire de l'ozone dans cette gamme de longueur d'onde. L'absorption dans cette bande est dominée par l'ozone et permet ainsi d'identifier la présence ou non de l'ozone dans ce type d'atmosphère. L'abondance importante de l'ozone pour ce cas particulier ainsi que la petite taille de l'étoile permet d'obtenir une variation de près de 80 ppm.

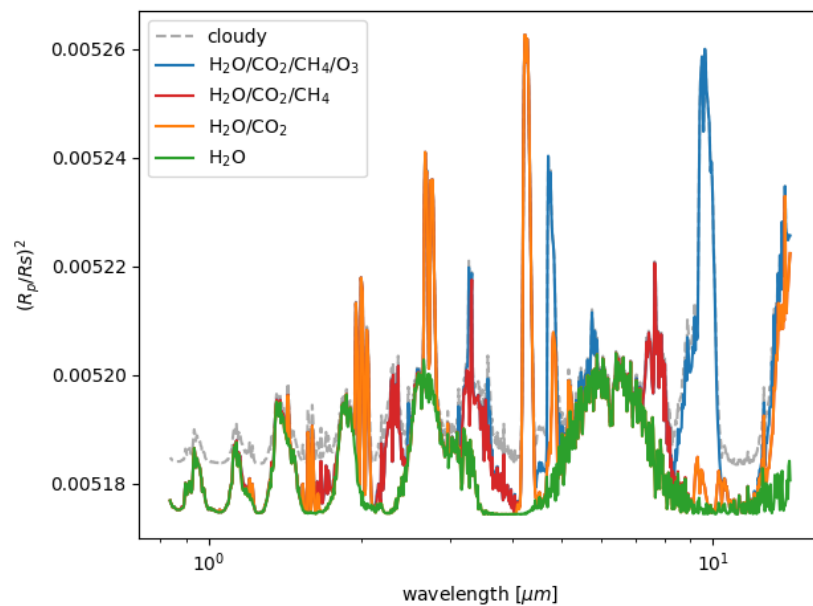


FIGURE 3.16: Spectres en transmission de TRAPPIST-1e (T5) en considérant différents absorbants.

3.6.2 Inversion de données et effets verticaux

On peut déterminer la composition des atmosphères planétaires grâce aux spectres issus des observations à l'aide de modèles d'inversion de données. Ces modèles permettent de déterminer statistiquement qu'elle est la composition la plus probable en testant différentes combinaisons des paramètres inversés (abondance des espèces, température, etc...) dans la plage de valeurs définie en entrée. On utilise ici le modèle d'inversion 1D TauREx 3.0 [Al-Refaie et al. \(2019\)](#). Largement utilisé en transmission et en émission ([Rocchetto et al. 2016](#); [Shulyak et al. 2019](#); [Changeat et al. 2020](#); [Pluriel et al. 2020](#); [Guilluy et al. 2020](#); [Cann et al. 2020](#); [Anisman et al. 2020](#); [Braam et al. 2021](#); [Cubillos and Bleicic 2021](#)), il peut s'appliquer aussi bien à l'aide de sections efficaces que de tables de k-coefficients. Il s'adapte aux bases de données Exomol ([Tennyson et al. 2016](#)), HITEMP ([Rothman and Gordon 2014](#)) et HITRAN ([Gordon et al. 2016](#)). L'intercomparaison de [Barstow et al. \(2020\)](#) entre les modèles d'inversion de données NEMESIS, TauREx et CHIMERA montre qu'ils sont relativement en accord de l'ordre de 20 à 40 ppm mais que néanmoins avec de nouveau instrument, tel que le JWST, et l'amélioration de la précision, il sera important dans l'avenir de multiplier l'intercomparaison des modèles.

On considère le spectre en transmission Figure 3.16 auquel on associe une incertitude correspondant

à un bruit de photon de l'ordre de quelques ppm, modélisé à l'aide de la formule de Cowan et al. (2015) pour une distance de l'étoile de 12 pc et plus de mille transits. Ce bruit n'est pas réaliste mais cela nous permet dans un premier temps de vérifier la cohérence d'une inversion de données sur le modèle d'atmosphère oxygénée dans les conditions de TRAPPIST-1e.

On établit 4 modèles d'inversion. On réalise une inversion avec un profil de température isotherme ainsi que des profils constants pour les différentes espèces H₂O, CO₂, CH₄ et O₃ (M1). Ensuite, on vérifie l'impact d'une inversion grâce à un profil de température à 4 points (M2). Pluriel (2020) montre que des effets verticaux en température peuvent apporter des biais conséquents sur les modèles d'inversion de données. De plus Changeat et al. (2019) montre que des effets verticaux liés à la variation des profils des espèces sont aussi à l'origine de biais significatifs. On réalise alors les deux modèles d'inversion précédents en considérant des profils à deux couches pour les espèces et selon la méthode décrite dans Changeat et al. (2019). On retrouve Table 3.5 les résultats des facteurs de Bayes permettant de caractériser la pertinence des résultats d'inversion. On utilise l'ADI, pour Atmospheric Detectability Index, définie par Tsiaras et al. (2018). Il représente la comparaison entre un modèle d'inversion avec une ligne de base produite par des nuages et le modèle d'inversion réalisé. Concrètement, c'est la différence entre le logarithme de l'évidence de ces deux modèles. Selon l'étude statistique de Kass and Raftery (1995), Benneke and Seager (2013) traduisent les facteurs de Bayes comme une détection non significative en dessous de 1.0, une détection faible entre 1.0 et 2.5, une détection moyenne entre 2.5 et 5.0, et une détection forte au-delà de 5.0. Ici, le spectre étant idéalisé, la valeur de l'ADI est très importante. Il est évident qu'une ligne de base plate est loin de reproduire un spectre aussi complexe. Il est donc davantage pertinent de définir un facteur de Bayes qui compare les différents modèles d'inversions avec le modèle le plus simple, isotherme et aux profils constants. On note Δ_{M1} ce facteur de Bayes.

Modèles	Température	Espèces	ADI	Δ_{M1}
M1	isotherme	constant	1632.50	0.0
M2	4 points	constant	1632.95	0.4545
M3	isotherme	2 couches	1694.81	62.31
M4	4 points	2 couches	1697.87	65.37

Tableau 3.5: Résultats des facteurs de Bayes pour les différents modèles d'inversion de donnée sur le spectre simulé de TRAPPIST-1e avec une incertitude idéale de quelques ppm.

Les résultats de Δ_{M1} sont réunis Table 3.5. Alors qu'un modèle de température à 4 points n'améliore pas significativement l'inversion de données, l'utilisation d'un modèle à deux couches améliore largement le modèle. L'ensemble des spectres inversés sont représentés Figure 3.17. On observe entre 0,8 et 1,4 μm (Figure 3.18) les bandes caractéristiques de H₂O. L'utilisation d'un modèle à deux couches inverse des spectres (en pointillé) qui en effet correspondent davantage au spectre d'entrée du modèle d'inversion. C'est aussi le cas pour les bandes de H₂O entre 5,5 et 7 μm sur la Figure 3.19 ainsi que les bandes de O₃ autour de 4,8 μm et entre 8 et 10 μm . Ce résultat n'est pas étonnant puisque ce sont les deux espèces aux variations verticales importantes parmi les espèces considérées.

On retrouve Figure 3.20 les profils inversés des différentes espèces considérés pour un modèle d'inversion avec des profils constants et à deux couches. Bien que les variations puissent être plus complexes, un modèle à deux couches permet d'ores et déjà d'inverser des profils extrêmement cohérents avec le modèle d'entrée. Il est même nécessaire d'utiliser de tels modèles pour démêler les biais verticaux d'inversion.

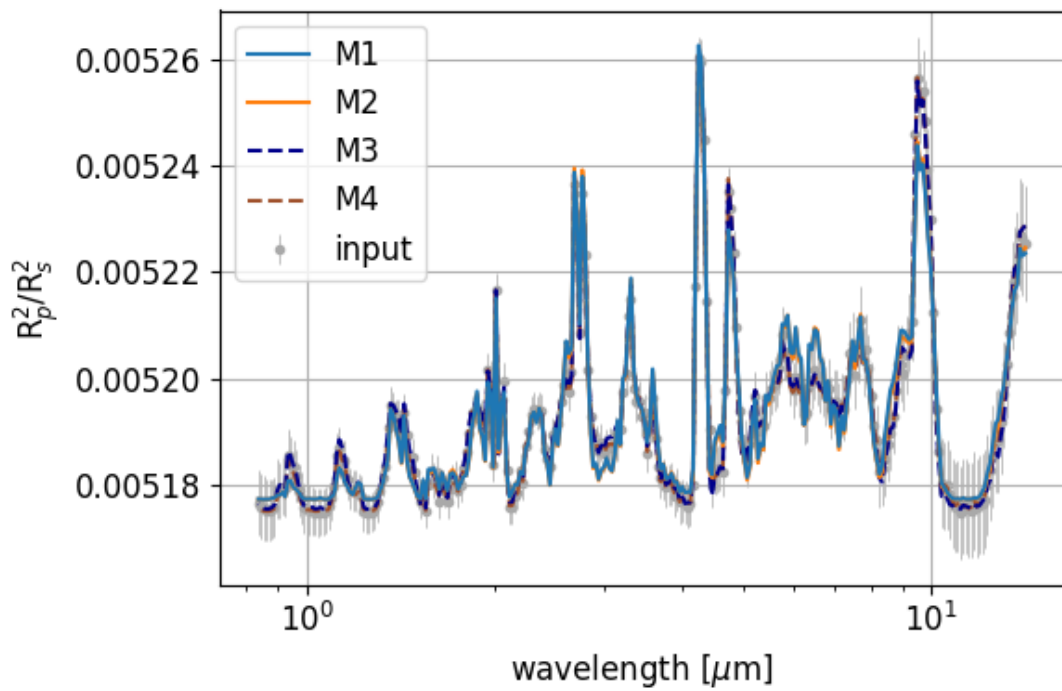


FIGURE 3.17: Spectres inversés pour les différents modèles d'inversion décrits Table 3.5 en comparaison du spectre d'entrée (input) Figure 3.16

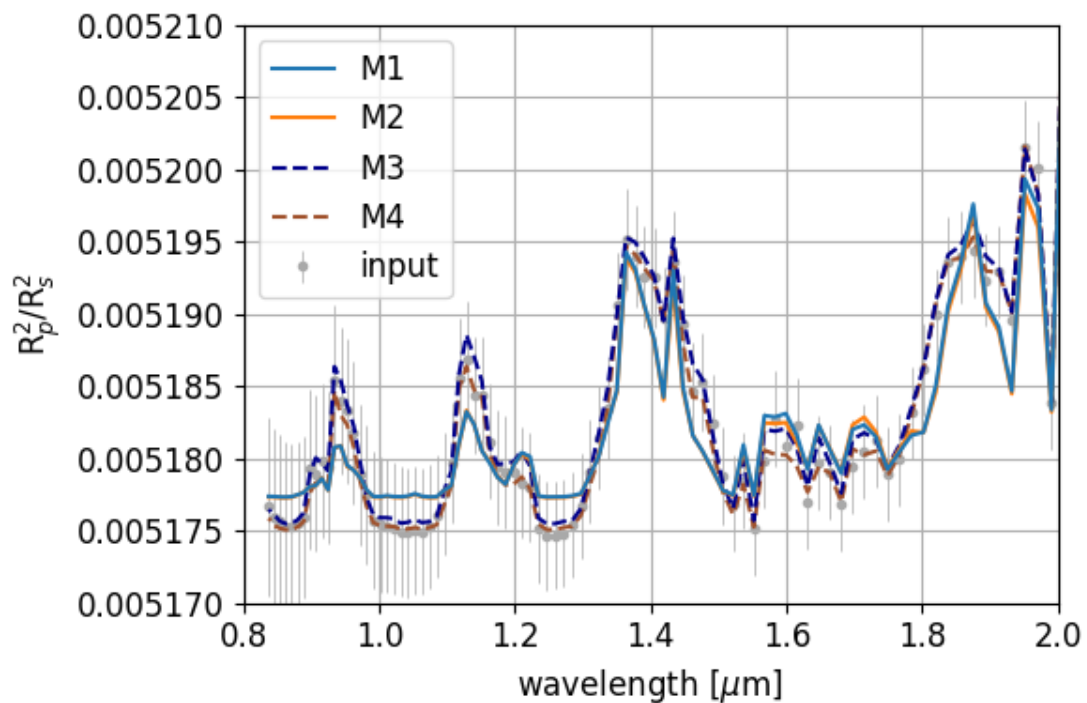


FIGURE 3.18: Figure 3.17 de 0,8 à 2 μm .

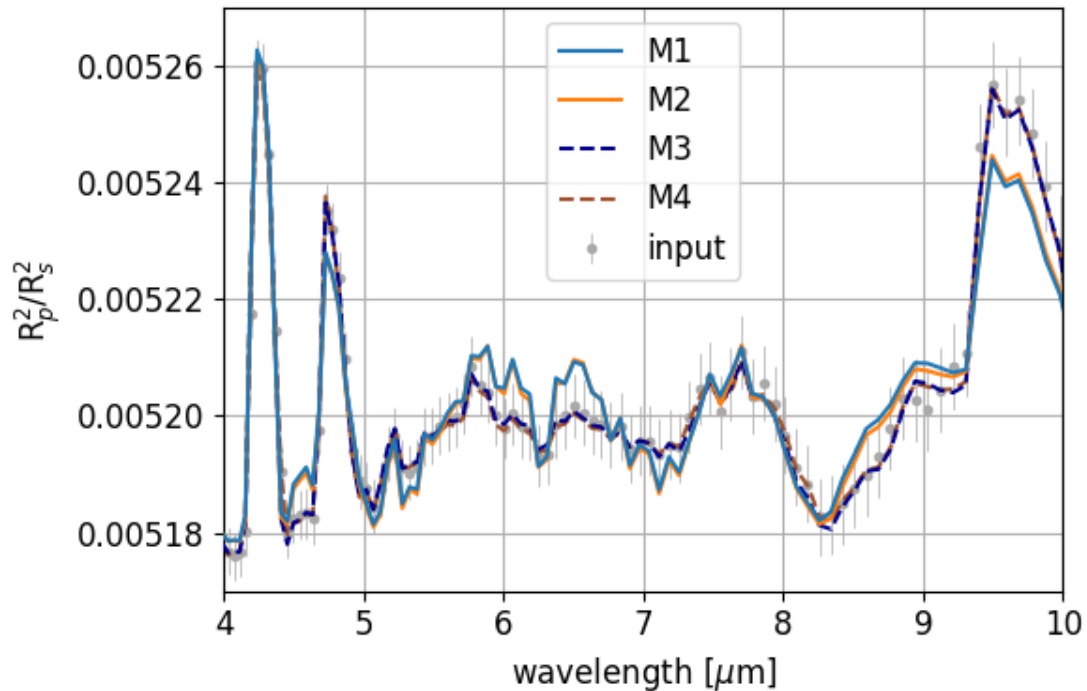


FIGURE 3.19: Figure 3.17 de 4 à 10 μm .

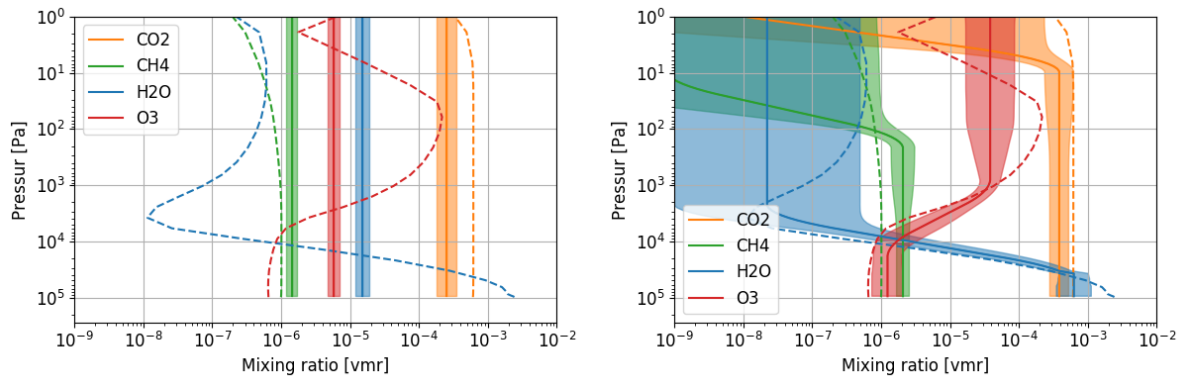


FIGURE 3.20: Profils inversés pour les différentes espèces pour le modèle d'inversion M1 (gauche) et M3 (droite) (trait plein avec incertitude issue du modèle d'inversion de données). En pointillé les profils moyens des différentes espèces issus de modèle atmosphérique de TRAPPIST-1e.

3.6.3 Détection par le JWST

L'acquisition d'un spectre en transmission grâce aux instruments actuels n'est pas aussi idéale que le cas traité précédemment avec quelques ppm d'incertitude. Il existe un grand nombre de sources à l'origine d'un bruit important associé à la mesure. Le bruit de photon lié à la source lumineuse observée est une première approximation qui peut être complétée par les bruits instrumentaux et les bruits associés au vaisseau (support de l'instrument). L'outil PandExo (Batalha et al. 2017) permet de prendre en compte un grand nombre de bruits associés au télescope HST ou au télescope JWST. Grâce à cet outil, on peut introduire dans le spectre en transmission simulé (Figure 3.16) un bruit qui correspond davantage à une

observation réaliste. L'intérêt de reproduire de tels spectres observationnels est de pouvoir évaluer la détection d'atmosphères exoplanétaires ainsi que la détection de molécules spécifiques au sein de ces atmosphères.

Afin de déterminer l'observabilité de l'ozone par le JWST sur des exoplanètes de type terrestre autour de naine rouge telle que TRAPPIST-1e, on évalue grâce à PandExo le bruit associé au spectre en transmission simulé. On considère des observations avec les instruments NIRSpec et MIRI (voir Figure 3.15) idéalement couplés qui permettraient ainsi de couvrir l'ensemble de la large gamme en longueur d'onde du JWST. Sur la Figure 3.21, on représente les spectres bruités pour un nombre de transits de 10, 30, 50 et 100 pour chaque instruments. En augmentant le nombre de transits, on multiplie l'acquisition d'une même donnée et on réduit ainsi le bruit statistique. Un des enjeux des observations de spectre en transmission est de déterminer le nombre de transits minimums permettant d'obtenir une détection significative, ceci afin d'optimiser les temps d'observations.

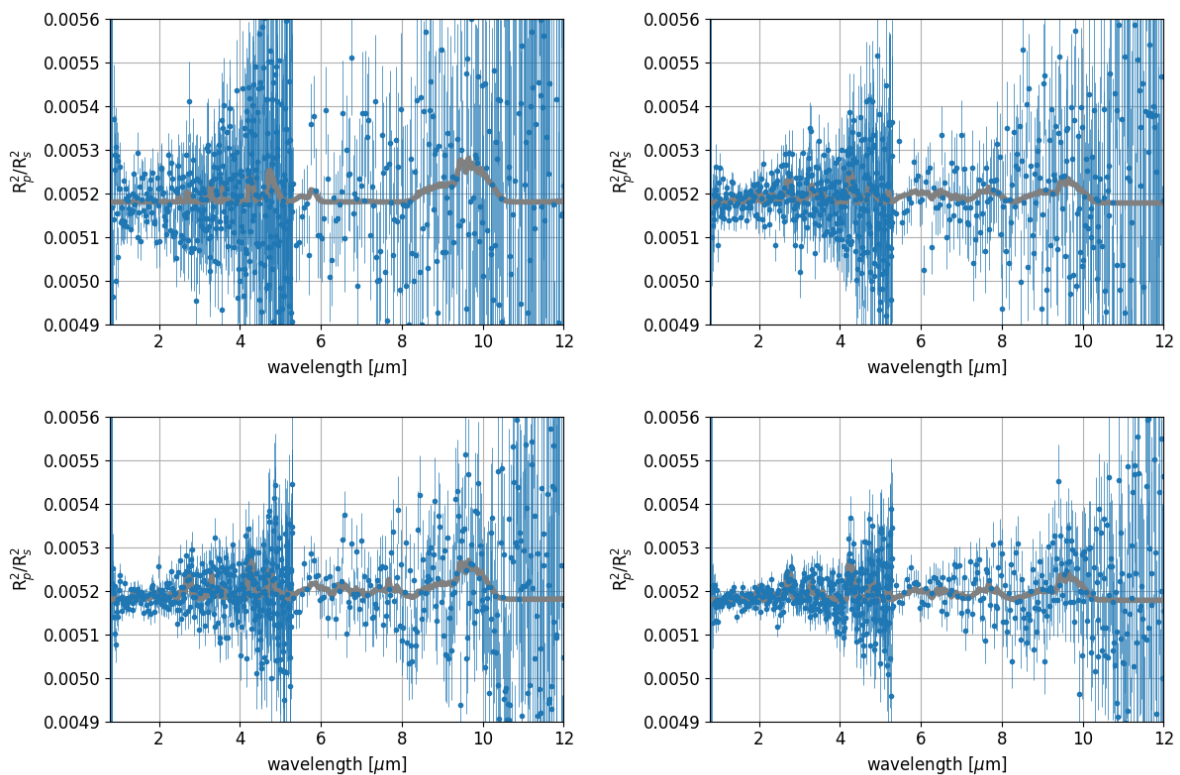


FIGURE 3.21: Spectre simulé de TRAPPIST-1e (Figure 3.16) avec ajout du bruit associé à l'instrument JWST (point bleu) à l'aide de PandExo (Batalha et al. 2017) pour 10 transits (haut gauche), 30 transits (haut droite), 50 transits (bas gauche) et 100 transits (bas droite). Superposition du spectre inversé par un modèle isotherme et aux profils constants (gris plein).

Pour évaluer la détection de l'ozone, on inverse les spectres bruités grâce au modèle d'inversion isotherme et aux profils constants. Il ne s'agit pas d'affiner la détection par un modèle plus complexe à 2 couches, mais d'évaluer la détection. Les spectres inversés sont représentés Figure 3.21 et les résultats d'inversion sont réunis Table 3.6. L'inversion de l'ozone est assez robuste bien qu'elle ne soit pas toujours significative. À l'aide de 10 transits, le modèle permet de contraindre uniquement l'inversion de l'ozone. Cependant, l'écart statistique avec un modèle d'inversion de nuage, défini par le facteur de Bayes ADI, n'est pas très important. Selon l'échelle de correspondance de Benneke and Seager (2013), il représente une faible détection. Pour 30, 50 et 100 transits, le modèle d'inversion s'améliore. Il permet d'inverser

l'ensemble des espèces considérées. L'ADI augmente, ce qui représente une inversion de plus en plus significative. C'est cohérent avec la diminution du bruit et donc l'augmentation du rapport de signal sur bruit lorsque le nombre de transits augmente. Pour évaluer la détection unique de l'ozone, on réalise des inversions de données sans prendre en compte l'ozone et on définit le facteur de Bayes Δ_{O_3} qui compare les modèles d'inversion avec et sans ozone (Table 3.6). On relève alors une forte détection pour 50 et 100 transits ($\Delta_{O_3} > 5$ selon [Benneke and Seager \(2013\)](#)) et pas ou une faible détection pour 10 et 30 transits. Ces résultats restent cohérents avec la précédente étude de [Barstow and Irwin \(2016\)](#). Ils évaluent un nombre de transit entre 30 et 60 pour détecter l'ozone terrestre sur les planètes TRAPPIST-1b,c,d. Ils sous-estiment le bruit en ne considérant uniquement qu'un bruit de photon. Au cours de notre étude, la quantité d'ozone est environ 10 fois plus importante, mais le bruit est également 2 à 3 fois plus important. Le nombre de transits nécessaire à la détection d'ozone sur ce type de planète reste donc de quelques dizaines de transits. Cela reste encore un véritable défi de détecter de l'ozone sur des planètes de type terrestre. Néanmoins, par rapport aux études précédentes de [Chen et al. \(2018\)](#) et [Yates et al. \(2020\)](#) sur l'ozone autour d'une naine rouge (Proxima Centauri b), la nouvelle répartition spectrale utilisée dans cette étude entre les domaines UV et visible permet de maintenir une plus grande quantité d'ozone (bien qu'une distribution d'ozone similaire pour [Yates et al. \(2020\)](#)) et suggère de meilleures chances de pouvoir l'observer.

Retrieved parameters	bounds	TRAPPIST-1e 10 transits	TRAPPIST-1e 30 transits	TRAPPIST-1e 50 transits	TRAPPIST-1e 100 transits
T_P (K)	[50 ; 450]	unconstrained	105^{+44}_{-26}	198^{+57}_{-40}	152^{+42}_{-32}
R_P (R_J)	$\pm 25\% R_P$	$0.083763^{+0.000037}_{-0.000044}$	$0.083771^{+0.000029}_{-0.000038}$	$0.083782^{+0.000022}_{-0.000024}$	$0.083762^{+0.000019}_{-0.000023}$
$\log_{10}[\text{H}_2\text{O}]$	[-12; -1]	unconstrained	$-5.8^{+1.9}_{-3.7}$	$-5.4^{+0.5}_{-0.5}$	$-5.5^{+0.8}_{-0.9}$
$\log_{10}[\text{CO}_2]$	[-12; -1]	unconstrained	$-3.4^{+1.5}_{-1.4}$	$-5.1^{+0.9}_{-1.2}$	$-3.8^{+1.1}_{-1.0}$
$\log_{10}[\text{CH}_4]$	[-12; -1]	unconstrained	$-5.6^{+1.1}_{-1.6}$	$-6.4^{+0.5}_{-0.9}$	$-6.1^{+0.5}_{-0.5}$
$\log_{10}[\text{O}_3]$	[-12; -1]	$-5.3^{+1.3}_{-1.7}$	$-5.7^{+1.4}_{-2.5}$	$-5.4^{+0.6}_{-0.6}$	$-6.0^{+0.6}_{-0.5}$
μ (derived)		$28.0138^{+0.0180}_{-0.0003}$	$28.019^{+0.173}_{-0.006}$	$28.0136^{+0.0010}_{-0.0002}$	$28.016^{+0.025}_{-0.002}$
ADI	-	1.21	5.41	20.69	34.01
Δ_{O_3}	-	1.28	0.27	7.69	5.73

Tableau 3.6: Résultats des inversions des spectres bruités Figure 3.21.

Pour conclure, il est possible de maintenir et d'observer une atmosphère terrestre dans les conditions de TRAPPIST-1e. Néanmoins, il est important de souligner que ce cas est pour l'instant théorique. Les conclusions de ce cas particulier sont plutôt positives pour les exoplanètes de type terrestre autour de naines rouges. Mais il se doit d'être nuancé quant à la présence effective d'une telle atmosphère dans ces conditions, qui dépend également d'autres paramètres et de l'évolution possible vers l'atmosphère terrestre considérée. En prenant en compte l'évolution de la luminosité de l'étoile, [Turbet et al. \(2020\)](#) montre que les planètes ont pendant plusieurs centaines de millions d'années été dans des conditions dites de runaway où il est aisé de perdre son atmosphère par échappement atmosphérique. De plus, les étoiles naines rouges ont une activité plus intense que celle du soleil. Par exemple, la fréquence des éruptions stellaires est plus importante et les planètes peuvent être soumises à des pics d'intensité en particulier dans le domaine UV et aux plus hautes énergies. Les conséquences d'une telle activité ne sont pas en faveur du maintien d'une atmosphère. Cette étude n'est qu'une partie de l'équation pour montrer la possibilité que les naines rouges auraient d'abriter des atmosphères de type terrestre. Mais cette partie offre des perspectives encourageantes.

Chapitre 4

Climat de la Terre il y a 2,4 milliards d'années

Sommaire

4.1	Contexte	76
4.1.1	D'une atmosphère riche en carbone à un atmosphère riche en oxygène	76
4.1.2	Les phénomènes de glaciations à grande échelle	79
4.2	Modèle de flux pour la biosphère	81
4.2.1	Sol	81
4.2.2	Océan	82
4.2.3	Atmosphère	83
4.3	États d'équilibre	85
4.4	Modèle d'évolution temporelle	87
4.5	Modèle atmosphérique	89
4.6	L'oxydation du méthane	90
4.6.1	Une fonction du méthane et de l'oxygène	91
4.6.2	Du modèle 1D au modèle 3D	92
4.6.3	Dépendances verticales	94
4.6.4	Ozone	94
4.6.5	Effets de la température surface	96
4.7	Évolution temporelle et conséquence du modèle atmosphérique	101
4.7.1	Contribution atmosphérique	101
4.7.2	États d'équilibre	102
4.7.3	Évolution temporelle	103
4.8	Sur-oxygénation	104
4.8.1	Ajustements du modèle dynamique	104
4.8.2	Évolution temporelle	106
4.8.3	Fractionnement isotopique du carbone	109
4.9	Oxygénation autour d'une naine rouge	111

4.1 Contexte

La Terre est environ âgée de 4,5 milliards d'années. Son histoire est découpée en 4 périodes que l'on nomme éon : l'Hadéen (avant 4 milliards d'années), l'Archéen (entre 4 et 2,5 milliards d'années), le Protérozoïque (entre 2,5 et 0,541 milliards d'années) et le Phanérozoïque (de 0,541 milliards d'années à aujourd'hui). L'Hadéen représente les premières étapes de formation de la Terre. On y retrouve la différenciation du noyau, l'établissement du champ magnétique, la formation de la lune ainsi que des preuves du refroidissement de l'océan magmatique (avant 4,4 milliards d'années) par datation de cristaux de zircon extrêmement résistant à l'érosion et trouvés à Jack Hills en Australie (Maas et al. 1992). C'est à partir de l'Archéen que la diversification biologique, géologique et atmosphérique commence vraisemblablement à s'enrichir. Néanmoins, la biosphère est loin de ressembler à ce que l'on observe aujourd'hui. De grands bouleversements se sont produits avant de retrouver l'atmosphère telle qu'on la connaît et on s'intéresse par la suite à certains d'entre eux survenus lors de la transition entre l'Archéen et le Protérozoïque il y a environ 2,4 milliards d'années et dont on retrouve Figure 4.1 un aperçu chronologique (Catling and Zahnle 2020).

4.1.1 D'une atmosphère riche en carbone à un atmosphère riche en oxygène

Les roches les plus anciennes ont été trouvées au nord-ouest du Canada et date de 4,00-4,03 milliards d'années (Bowring and Williams 1999), ce qui ne permet pas de déterminer la présence de vies avant cette période. Les premières traces de vie non controversées ont été trouvées en Australie et en Afrique du Sud sur des roches datant de 3,5 milliards d'années (Furnes et al. 2004; Awramik et al. 1983; Brasier et al. 2006). Ces roches présentent des structures calcaires laminées appelées stromatolites qui sont l'oeuvre de microorganismes qui précipitent et/ou piègent des minéraux en formant des couches superposées. Bien que les stromatolites existent toujours aujourd'hui, ils ont été formés par des organismes très différents au cours des âges, ce qui ne permet pas d'identifier avec certitude le type d'organisme présent à cette époque. À partir de 2,8 milliards d'années, on multiplie les preuves d'apparition de cyanobactéries (Nisbet et al. 2007; Crowe et al. 2013; Lyons et al. 2014; Planavsky et al. 2014; Satkoski et al. 2015; Schirmer et al. 2016). Ce sont des bactéries qui pratiquent la photosynthèse oxygénique. L'apparition de ces organismes n'est pas anodine puisqu'elles se développent à priori dans un environnement anoxique où l'abondance d'oxygène est inférieure à 10^{-5} . La découverte des minerais de fer rubanés est une des preuves de la faible abondance d'oxygène pendant cette période. Ces formations géologiques proviennent de la libération de fer abondante par des sources hydrothermales au fond de l'océan. Le fer dans sa forme réduite Fe^{2+} soluble dans l'eau est transporté et s'accumule dans les bassins pour former ces bandes riches en fer grâce à l'activité de bactéries ferroxydantes. Un tel transport aujourd'hui n'est pas possible, car la forte abondance d'oxygène dans l'atmosphère et les océans oxyde immédiatement Fe^{2+} en Fe^{3+} qui précipite sous forme de minéraux (Isley 1995). La faible abondance en oxygène a permis le développement d'un écosystème très diversifié mettant en place des cycles biogéochimiques permettant de recycler les éléments essentiels à leur survie sans les épuiser, tel que le carbone, l'azote et le phosphore. On observe divers procédés tels que la fermentation des composés organique, l'utilisation des composés inorganique, et même probablement la respiration du soufre tel qu'on l'observe aujourd'hui dans certains milieux extrêmes. La chimie du soufre peut être évaluée pendant cette période grâce à son fractionnement isotopique. La présence de ce fractionnement isotopique produit d'ailleurs une preuve supplémentaire à la faible abondance en oxygène. Si l'oxygène était suffisamment abondant, il filtrerait le rayonnement UV qui est nécessaire à la photochimie du soufre et responsable de son fractionnement isotopique (Kasting et al. 1989; Zahnle et al. 2006).

En dehors de la faible teneur en oxygène, la composition atmosphérique a soulevé beaucoup d'interrogations. Au cours de l'Archéen, la luminosité solaire est plus faible de 20 à 30% qu'aujourd'hui.

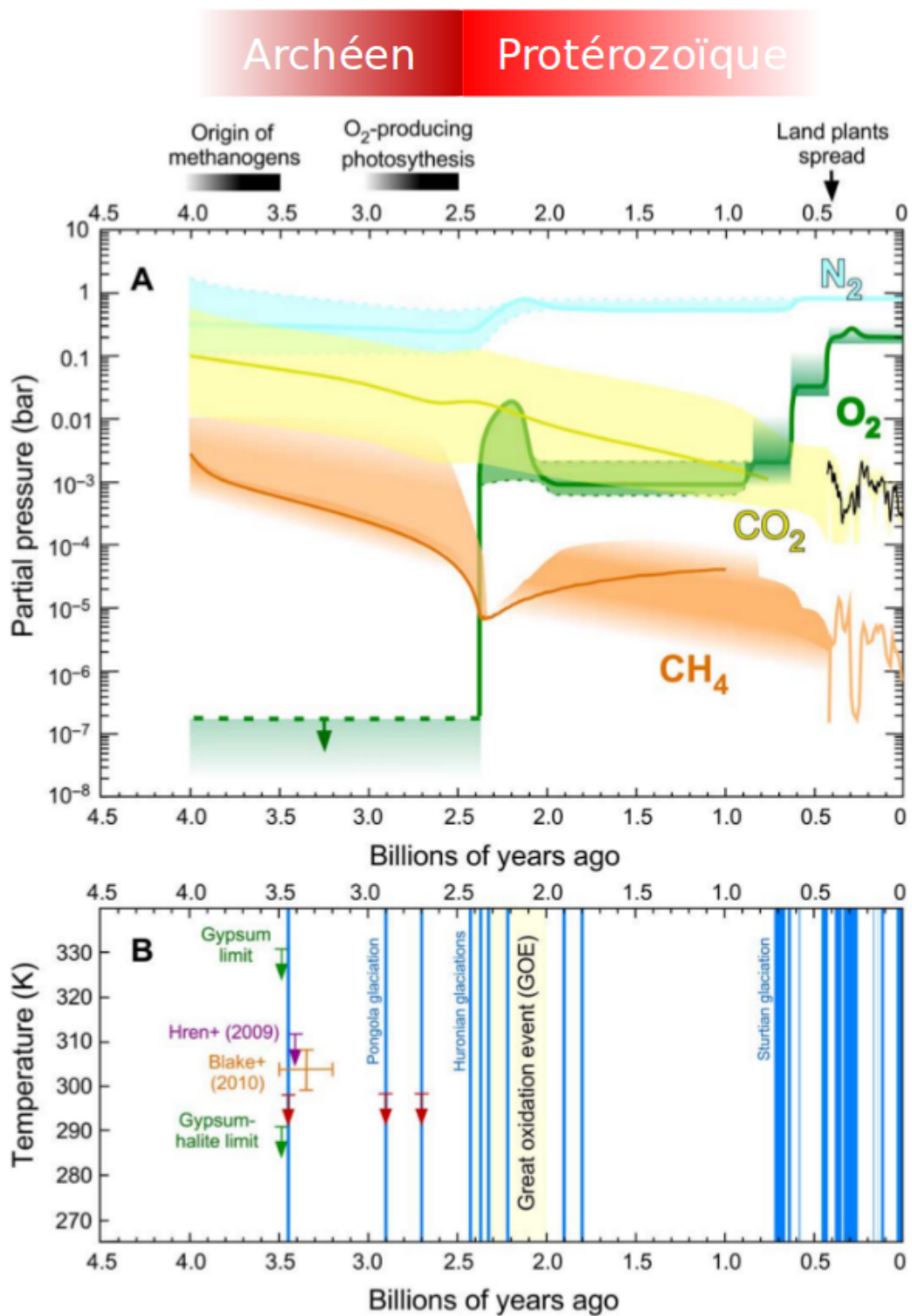
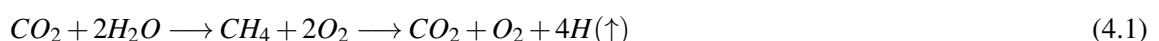


FIGURE 4.1: Aperçu de l'évolution atmosphérique au cours de l'Archéen et du Protérozoïque dans le contexte d'évolution biologique et des contraintes en température dans le contexte des épisodes glaciaires. Figure extraite de [Catling and Zahnle \(2020\)](#).

L'énergie reçue à la surface de la Terre est par conséquent plus faible. Pourtant la température à la surface est suffisamment élevée pour maintenir des océans liquides (Polat et al. 2002). L'atmosphère terrestre actuelle n'aurait pas pu maintenir un climat chaud dans ces conditions de faible insolation. La surface des continents émergés était réduite, entraînant une diminution de l'albédo et par conséquent l'absorption plus efficace du flux stellaire. Mais le facteur probablement primordial a été la présence bien plus importante qu'aujourd'hui de gaz à effet de serre, tel que le dioxyde de carbone (CO₂) et le méthane (CH₄). Néanmoins, Rosing et al. (2010) souligne que la solution se trouve nécessairement dans la combinaison de ces différentes contributions. Des études avec des modèles plus complexes de modélisation 3D de climat globaux (Charnay et al. 2013 ; Wolf and Toon 2013) montrent que la glaciation globale de la surface reste tout de même difficile à obtenir malgré la faible activité solaire de l'époque. Ces résultats apportent plus de souplesse quant à la quantification des gaz à effet de serre. On retrouve tout de même la présence il y a 2,8 milliards d'années de nombreux gisements de kérogène riche en carbone 12. Cette signature isotopique permet de conclure la présence de bactéries méthanotrophes, qui consomment du méthane. Leur présence est le signe d'une quantité suffisamment élevée de méthane dans l'atmosphère. Maintenir une telle quantité de méthane a cependant dû nécessiter la présence de méthanogènes, qui produisent du méthane. Cet équilibre biologique a sûrement joué un rôle essentiel dans l'équilibre radiatif de la Terre en modulant l'abondance de méthane, l'un des principaux gaz à effet de serre au cours de cette période.

La fin de l'Archéen et le début du Protérozoïque sont marqués par un changement radical de la composition atmosphérique. Entre 2,4 et 2,1 milliards d'années le niveau d'oxygène a soudainement augmenté pour atteindre presque 10% de sa valeur actuelle avant de se stabiliser vers une abondance de 10⁻³ (Lyons et al. 2014). Ce bouleversement a eu des conséquences globales sur l'ensemble de la biosphère en y laissant des traces. On observe par exemple la disparition progressive des minerais de fer rubanés au profit de l'oxydation des roches et de l'ensemble des minéraux réduits en surface. On observe également la disparition brutale du fractionnement isotopique du soufre (Farquhar et al. 2007 ; Bekker et al. 2004) expliqué par le passage d'une photochimie soufrée à une photochimie oxygénée. Cette nouvelle atmosphère riche en oxygène est probablement loin d'être favorable à la survie d'un grand nombre d'espèces adaptées aux conditions réductrices. Les cycles biogéochimiques mis en place ne sont plus efficaces et c'est au contraire l'essor des organismes fondés sur la respiration de l'oxygène qui prend le relais. On observe alors la diversification des organismes pluricellulaires. On pourrait penser que l'apparition de la vie ou plus spécifiquement que l'essor de la photosynthèse oxygénique serait à l'origine de l'oxygénation de l'atmosphère terrestre. Pourtant, comme le souligne Dutkiewicz et al. (2006), celle-ci est apparue plusieurs centaines de millions d'années avant de constater des taux d'oxygène aussi importants dans l'atmosphère. Il existe alors différentes hypothèses au déclenchement de l'oxygénation. L'échappement atmosphérique est une des hypothèses à l'enrichissement de l'atmosphère en oxygène. Catling et al. (2001) explique qu'une atmosphère riche en méthane favorise l'échappement atmosphérique d'hydrogène. La méthanogénèse permet de produire du méthane par la réduction du CO₂ grâce au dihydrogène issu de l'activité géophysique. Ensuite la photolyse du méthane couplé au processus d'oxydation du méthane entraîne la production d'hydrogène atomique suffisamment léger pour être soumis au processus d'échappement thermique. Ce processus est au profit de la production irréversible d'oxygène :



Une autre hypothèse consiste à considérer l'évolution des flux de surface, réducteur et/ou oxydant, avec un nouvel équilibre en faveur de la production d'oxygène (Konhauser et al. 2009). Par exemple Gaillard et al. (2011) suggère que l'émergence des continents et la diminution du niveau des océans a pu modifier l'état d'oxydation des gaz volcaniques. L'augmentation de l'activité volcanique, plus riche en composés oxydés tel que SO₂ à l'instar de H₂S, suivit de l'enfouissement des composés sulfurés réducteurs aurait pu apporter une quantité d'oxygène conséquente pour déclencher l'oxygénation de l'at-

mosphère. Malgré les différentes hypothèses sur le déclenchement de l'oxygénation, dont la solution est probablement une combinaison de ces différents facteurs, la cause de ce changement brutal de composition est une instabilité de l'équilibre atmosphérique. Goldblatt et al. (2006) montre qu'en fonction des différents paramètres précédents, il existe un domaine de l'espace des paramètres pour lequel la quantité d'oxygène atmosphérique est bistable. La bistabilité est à l'origine d'une zone d'équilibre instable où l'oxygène peut basculer soudainement d'une faible à une forte quantité et inversement. Cette instabilité est provoquée par la formation de la couche d'ozone. La perte de l'oxygène atmosphérique est dominée au cours de l'Archéen par l'oxydation de méthane. Ce processus est le processus photochimique dominant dans l'atmosphère. Mais l'augmentation progressive de la quantité d'oxygène initie petit à petit le cycle de Chapman et la formation de la couche d'ozone. L'apparition de la couche d'ozone joue un rôle fondamental sur les processus photochimiques puisqu'elle filtre le rayonnement UV plus haut dans l'atmosphère. Elle offre ainsi un bouclier qui protège la basse atmosphère contre les processus photochimiques liée à la destruction de l'oxygène par oxydation du méthane. La destruction d'oxygène est réduite et la production d'ozone s'accélère. Cet emballement provoque l'accumulation soudaine de l'oxygène dans l'atmosphère. Il est limité par l'oxydation des roches en surface qui devient extrêmement efficace suite à l'augmentation importante de l'oxygène atmosphérique, et ainsi, un nouvel équilibre s'établit. Plusieurs modèles reproduisent cette oxygénation. Les équations d'évolution du modèle 0D de Goldblatt et al. (2006) permettent de décrire l'évolution dynamique de ce phénomène en perturbant une position d'équilibre et en observant le retour à l'équilibre entre deux positions d'équilibre de part et d'autre de l'instabilité. Cette perturbation des paramètres est brutale et une évolution temporelle continue est proposée par Claire et al. (2006) pour l'évolution du flux globale de réducteurs. Cet autre modèle 0D permet de considérer une évolution plus lente et contrôlée de l'atmosphère. Dans ces deux modèles, les pertes atmosphériques sont déterminées à l'aide de modèles photochimiques 1D, tel que réalisé par Zahnle et al. (2006), avant d'être couplées avec l'ensemble de la biosphère. Plus récemment, Gebauer et al. (2017) propose un couplage complet d'un modèle atmosphérique 1D avec l'ensemble de la biosphère grâce à un module biogéochimique basé sur le modèle d'équilibre de Goldblatt et al. (2006). Mais jusqu'alors, les effets de la géométrie 3D de l'atmosphère sur ses pertes n'ont pas été mis en avant. Pourtant, le transport, l'impact d'une surface océanique contre une surface continentale, la dichotomie jour et nuit sur la photochimie ou encore la distribution spatiale de l'ozone qui joue un rôle majeur dans l'oxygénation de l'atmosphère sont autant de facteurs qui ne peuvent être considérés parfaitement par un modèle 1D. Le premier objectif de ce travail a donc été de déterminer grâce au modèle de climat global 3D couplé avec le module photochimique et développé en section 2 les pertes atmosphériques de l'oxygène principalement lié à l'oxydation du méthane.

4.1.2 Les phénomènes de glaciations à grande échelle

Au cours des différents éons, la Terre a connu plusieurs épisodes glaciaires. On découvre la présence de sédiments glaciaires aux basses latitudes (Harland 1964) et d'autres preuves jusqu'à l'équateur (Hoffman et al. 2017) témoignant d'une glaciation globale de la planète. Bien que l'identification de certains sédiments glaciaires puisse être sujet à controverse (Arnaud and Eyles 2002) on dénombre plusieurs preuves convaincantes pour différentes périodes glaciaires (Macdonald et al. 2010; Kerr 2010) et en particulier pour une série d'événements glaciaires qui se sont déroulés au cours de la période d'oxygénation de l'atmosphère (Young et al. 2001) et dont on découvre encore des preuves jusqu'à récemment (Chen et al. 2019). Cette série de glaciations est appelée glaciations Huroniennes. Coleman (1907) met en évidence pour l'une des toutes premières fois cette période glaciaire grâce à des sédiments en Amérique du Nord avant de lancer une série de découvertes autour du globe tel qu'en Inde, en Australie ou encore au Canada (Williams and Schmidt 1997) et en Afrique du Sud (Evans et al. 1997). Les sédiments situés dans la région du lac Huron en Amérique du Nord montrent une alternance distincte entre sédiments

glaciaires et non glaciaires supposant un caractère cyclique des glaciations Huroniennes.

Le déclenchement des glaciations Huroniennes peut s'expliquer par une diminution des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, ayant pour conséquence de réduire la température de surface. On peut évoquer l'émergence des continents qui augmenterait le processus d'enfouissement du carbone et donc réduirait le CO₂ atmosphérique, principal gaz à effet de serre. La diminution de l'activité volcanique et de la libération de CO₂ dans l'atmosphère est également une autre hypothèse à considérer. Une combinaison de plusieurs de ces facteurs peut être aussi envisagée. Mais une explication fortement cohérente avec le phénomène d'oxygénation, c'est probablement la diminution importante de méthane dans l'atmosphère à cause de son oxydation. L'effet de serre du méthane est une des explications majeures du maintien des océans liquides à la surface, à l'époque où le soleil est 20 à 30% moins lumineux qu'aujourd'hui. Sa forte diminution est donc un élément fondamental pour expliquer les périodes glaciaires observées (Pavlov et al. 2003). D'autant plus qu'un refroidissement moyen de quelques degrés suffit à déclencher le processus de glaciation globale. Lorsque la température de surface diminue et que les glaciers polaires progressent aux basses latitudes, ils augmentent l'albédo global de la planète. L'albédo augmente car la glace d'eau possède un albédo plus important que l'océan liquide ou les continents. Le rayonnement solaire est par conséquent davantage réfléchi, ce qui refroidit la surface de la Terre. Le refroidissement permet aux glaciers de progresser davantage et le processus s'emballe jusqu'à obtenir une glaciation globale. On appelle ce phénomène le *ice-albedo feedback* (Curry et al. 1995).

Pour réussir à s'extirper d'une glaciation globale, il faut de nouveau accumuler une quantité importante de gaz à effet de serre. Une fois le processus de réchauffement entamé, la diminution de la couverture glaciaire et l'augmentation de l'albédo enclenche le processus d'emballage inverse. D'où la bistabilité connue de la Terre entre un équilibre chaud et un équilibre froid. Les conditions de température au cours de la glaciation modifient le cycle hydrologique et le cycle carbonate-silicate au profit de la production de CO₂ (Walker et al. 1981). Le CO₂ s'accumule dans l'océan et l'atmosphère jusqu'à produire un effet de serre suffisant pour déclencher le dégel. Par la suite, on s'intéressera à l'évolution de CH₄, en mettant en évidence sa possible accumulation au même titre que le CO₂. L'évolution du méthane et de l'oxygène est étroitement liée, et la concordance temporelle de l'oxygénation de l'atmosphère avec les glaciations Huroniennes implique une grande synergie entre les deux processus. D'autant plus que la dynamique de l'oxygénation est contrôlée par les différents flux de surface de la biosphère, la température en surface joue alors un rôle prédominant.

Bien que le processus d'oxygénation de l'atmosphère ne puisse plus être mis en doute, son évolution temporelle n'est pas parfaitement contrainte. On estime un maximum d'oxygène (sur-oxygénation) lors du processus d'oxygénation d'environ un à deux ordres de grandeur supérieurs à la valeur à laquelle l'oxygène se serait stabilisé au cours du Protérozoïque (Bekker and Holland 2012; Hardisty et al. 2014; Bachan and Kump 2015). Ce maximum d'oxygène peut être expliqué par une augmentation du flux de productivité d'oxygène (Harada et al. 2015) et de phosphate (Holland and Bekker 2012) suivie d'une diminution de productivité (Hodgskiss et al. 2019). Harada et al. (2015) fait également le lien entre l'augmentation de la productivité d'oxygène et la fin d'une période glaciaire, dont le surplus d'effet de serre nécessaire au dégel pourrait stimuler la production d'oxygène par les organismes vivants ainsi que l'enfouissement du carbone. Les liens entre oxygénation, glaciations et atmosphère ne sont pour l'instant pas mis en avant d'un point de vue des processus chimiques qui se déroulent au sein de l'atmosphère. On se propose alors d'établir ce lien et ses conséquences sur la dynamique de l'oxygénation de l'atmosphère. Pour cela, une étude sur l'équilibre atmosphérique en fonction de la température de surface est développée ci-dessous. Ensuite, le couplage des résultats avec les modèles développés dans les études précédentes de Goldblatt et al. (2006) et Claire et al. (2006) proposera de mettre en place un nouveau modèle permettant de décrire la sur-oxygénation observée au cours de l'oxygénation. On se placera dans le cas de la transition entre l'Archéen et le Protérozoïque en synergie avec les glaciations Huroniennes, bien que les résultats seront pertinents également pour l'oxygénation et les glaciations plus récentes qui

ont eu lieu au cours du Phanérozoïque.

4.2 Modèle de flux pour la biosphère

L'oxygénation de l'atmosphère est gouvernée par un équilibre complexe entre le sol, l'océan et l'atmosphère. On peut retrouver Figure 4.2 un schéma bilan des différentes contributions décrites plus en détail dans cette partie.

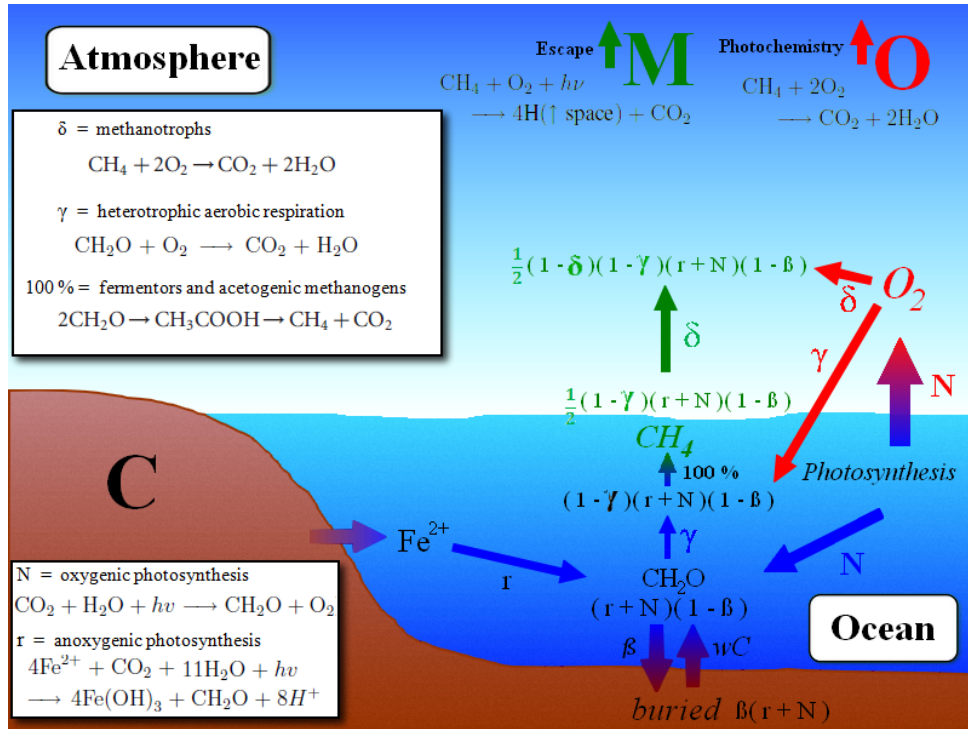
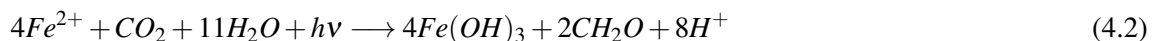


FIGURE 4.2: Schéma bilan des différentes contributions à l'équilibre de l'oxygène et du carbone.

4.2.1 Sol

Le sol représente ici la croûte terrestre supérieure, la croûte terrestre inférieure et le manteau terrestre. Le mélange des différentes couches par l'altération des roches et la tectonique des plaques met en jeu l'ensemble de ces niveaux lors des échanges avec la surface. Il agit comme un réservoir de carbone en le libérant par érosion des roches et en l'accumulant par enfouissement. On peut décrire, d'après Goldblatt et al. (2006), l'érosion du carbone sous la forme CH₂O et avec un taux w . La molécule de CH₂O représente la matière organique disponible dans les océans qui à son tour subit différents processus d'enfouissement dans les sédiments et roches sédimentaires que l'on peut modéliser par une perte de fraction β . La matière organique soumise à cet équilibre trouve également sa source dans la photosynthèse oxygénique et l'oxydation des réducteurs. La photosynthèse oxygénique provient des cyanobactéries présentes dans l'océan et sera décrite par un taux de production N . L'oxydation des réducteurs provenant du sol est décrite par Goldblatt et al. (2006) grâce au taux de production r modélisé par la photosynthèse anoxygénique :



La quantité de CH_2O produite dans l'océan est donc $(N + r)$. En prenant en compte également la production par érosion du carbone enfoui (C) wC et l'enfouissement de la matière organique avec un facteur β , on établit l'évolution du carbone enfoui comme défini par Goldblatt et al. (2006) :

$$\frac{dC}{dt} = \beta(N + r) - wC \quad (4.3)$$

Les réducteurs provenant du sol peuvent avoir différentes origines mais se traduisent dans le modèle par l'émission d'ions réducteurs Fe^{2+} qui peuvent s'oxyder en Fe^{3+} .

4.2.2 Océan

Au carrefour entre le sol et l'atmosphère on retrouve l'océan qui est une niche écologique pour les différents organismes se développant au cours de cette période. Le carbone dissous dans les océans est une source de matière organique importante pour ces organismes. On le décrit alors sous la forme CH_2O , représentant la matière organique consommée par certains organismes, puis sous la forme CH_4 , également consommé et produit par la biosphère.

On a vu qu'une partie de la matière organique provient de l'érosion des sols avec une production wC . Puis que celle-ci est produite grâce au flux de réducteur r provenant du sol et à la photosynthèse oxygénique des cyanobactéries (N) :



Une partie β de la matière organique est également perdue par enfouissement dans les sols. La variation de quantité de matière organique présente dans l'océan est donc $(1 - \beta)(N + r) + wC$. S'ajoute la perte d'une partie de la matière organique avec un facteur γ dû à la réaction inverse de photosynthèse oxygénique par respiration hétérotrophe (qui consomme de la matière organique) et aérobie (qui consomme de l'oxygène) :



La quantité de matière organique $(1 - \gamma)[(1 - \beta)(N + r) + wC]$ est ensuite entièrement décomposée en méthane par fermentation en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ suivis de l'acétogénèse des méthanogènes :



Enfin, une partie du méthane formé $\frac{1}{2}(1 - \gamma)[(1 - \beta)(N + r) + wC]$ est consommée avec un facteur δ par les méthanotrophes suivant la réaction d'oxydation du méthane :



On définit la fraction de méthane mais aussi d'oxygène qui atteint l'atmosphère par $\Omega_{\text{O}_2} = (1 - \gamma)(1 - \delta)$ où γ et δ sont des fonctions de la quantité d'oxygène. On exprime ainsi en surface la variation ou flux de méthane par $\frac{1}{2}\Omega_{\text{O}_2}[(1 - \beta)(N + r) + wC]$ et d'oxygène par $\Omega_{\text{O}_2}N - (1 - \Omega_{\text{O}_2})r - (1 - \Omega_{\text{O}_2})[\beta(N + r) - wC]$.

4.2.3 Atmosphère

Le sol et l'océan représentent ensemble la surface. Le bilan des flux de surface est à l'origine d'une production de méthane et d'oxygène. Cela signifie que l'équilibre de la biosphère impose à l'atmosphère d'établir un flux de méthane et d'oxygène correspondant à une perte. On dénombre deux processus prédominants pour la destruction de l'oxygène et du méthane dans l'atmosphère : l'échappement atmosphérique, qui détruit le méthane et l'oxygène avec un ratio 1:1, et l'oxydation du méthane, qui détruit le méthane et l'oxygène avec un ratio 1:2.

Les processus d'échappement atmosphérique s'opèrent dans la haute atmosphère lorsqu'une espèce possède suffisamment d'énergie pour s'affranchir de l'attraction gravitationnelle de la Terre. On observe un grand nombre de processus différents pour l'échappement atmosphérique. Lié généralement aux particules les plus légères nécessitant moins d'énergie pour s'échapper, on peut également l'observer pour des particules plus lourdes selon des processus plus énergétiques ou par l'intervention du champ magnétique après l'ionisation des particules. Dans notre cas, on se limite à l'échappement atmosphérique de l'hydrogène, non seulement majoritaire devant les autres molécules, mais également directement lié à l'abondance de méthane dans l'atmosphère (Catling et al. 2001). Le processus s'effectue par oxydation du méthane en CO_2 :



Cette oxydation est réalisée grâce à la photolyse du méthane qui sépare l'hydrogène du carbone. L'hydrogène, ainsi produit, diffuse vers les plus hautes couches de l'atmosphère jusqu'à l'échappement. Cela détruit de manière irréversible le méthane et l'oxygène utilisé au cours de ce processus. En supposant l'échappement limité par la diffusion des particules d'hydrogène, on peut le modéliser comme proportionnel à l'abondance d'hydrogène elle-même proportionnelle à l'abondance en méthane, d'où provient l'hydrogène. Ainsi Goldblatt et al. (2006) propose la modélisation de l'ensemble des processus d'échappement atmosphérique de l'hydrogène par le flux $s[CH_4]$ où s est le taux d'échappement.

L'oxydation du méthane dans l'atmosphère s'opère grâce à la combinaison d'un certain nombre de réactions élémentaires faisant intervenir plusieurs espèces intermédiaires pour aboutir au bilan :



Ce processus dépend de différents facteurs. Il est initié par des réactions photochimiques et dépend donc dans un premier temps du rayonnement solaire. C'est un facteur important qui a évolué au cours du temps, puisque le rayonnement UV de soleil était plus intense à ses débuts. Les conditions de pression et de température vont évidemment jouer sur la densité et les vitesses de réaction et donc sur l'efficacité de ce processus. Enfin il va dépendre de la quantité d'oxygène et de méthane présent dans l'atmosphère et tous deux produits en surface. Seul un modèle photochimique d'atmosphère permet de prendre en compte l'ensemble des paramètres et donc de déterminer l'évolution de ce processus en fonction de l'abondance en oxygène et en méthane pour ensuite introduire ce flux dans les équations d'évolutions. Une telle étude est réalisée grâce à un modèle photochimique 1D par Zahnle et al. (2006). On y retrouve l'évolution graphique du flux en fonction de l'abondance en oxygène et en méthane. Goldblatt et al. (2006) se propose d'établir une loi afin de reproduire cette évolution :

$$\Psi_{O_2}[CH_4]^{0.7} \quad (4.10)$$

où $\Psi_{O_2} = 10^{a_1 \psi^4 + a_2 \psi^3 + a_3 \psi^2 + a_4 \psi + a_5}$ et $\psi = \log([O_2])$, $a_1 = 0.0030$, $a_2 = -0.1655$, $a_3 = 3.2305$, $a_4 = -25.8343$ et $a_5 = 75.5398$, valide pour $10^8 < [O_2] < 10^{20}$ mol, représentation Figure 4.3. On peut établir les équations d'évolution pour le méthane et l'oxygène comme défini par Goldblatt et al. (2006) :

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = \frac{1}{2} \Omega_{O_2} (N+r) - s[CH_4] - \frac{1}{2} \Psi_{O_2} [CH_4]^{0.7} - \frac{1}{2} \Omega_{O_2} (\beta(N+r) - wC) \quad (4.11)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \Omega_{O_2} N - (1 - \Omega_{O_2}) r - s[CH_4] - \Psi_{O_2} [CH_4]^{0.7} - (1 - \Omega_{O_2}) (\beta(N+r) - wC) \quad (4.12)$$

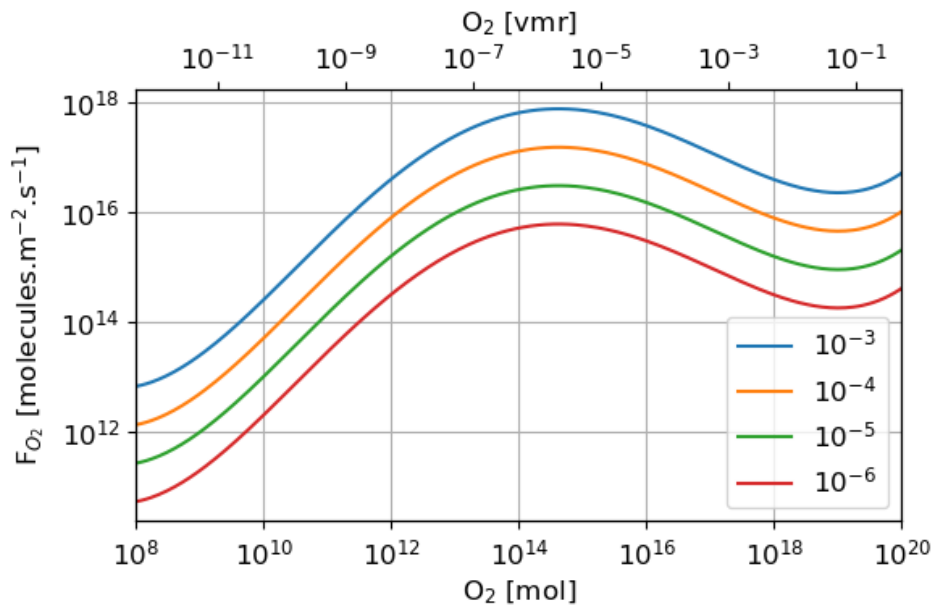


FIGURE 4.3: Modèle ((Goldblatt et al. 2006)) de la perte d'oxygène par oxydation photochimique du méthane dans l'atmosphère en fonction de l'abondance en oxygène et pour différentes abondance en méthane [vmr].

La détermination du flux d'oxydation du méthane par un modèle 1D, et non 3D, peut éventuellement rencontrer quelques limitations. C'est l'équilibre chimique dans l'atmosphère qui va définir le flux d'oxydation du méthane. Cet équilibre dépend du rayonnement UV, des conditions de pression et de température, mais aussi de certains facteurs 3D, tels que le transport, les variations saisonnières ou encore la dichotomie entre le côté jour, soumis au rayonnement UV, et le côté nuit, vierge de tout rayonnement solaire. De plus, l'importance de la couche d'ozone dans l'équilibre atmosphérique et le déclenchement de l'oxygénation fait également de sa distribution un facteur prépondérant pour évaluer le flux d'oxydation du méthane. Ces potentiels facteurs 3D nous ont mené à ré-évaluer le flux d'oxydation du méthane grâce au modèle 3D de climat global couplé avec les développements apportés au module photochimique.

Comme développé en section 2.4 on prend en compte l'échappement atmosphérique dans le modèle ainsi qu'un flux de méthane et d'oxygène en surface. Dans le modèle atmosphérique, l'ensemble de l'activité en surface du sol et de l'océan est modélisé simplement par un flux de surface global et homogène en méthane et en oxygène. Notons que l'échappement atmosphérique est restreint à la haute atmosphère et donc par la diffusion dans l'atmosphère de l'hydrogène. Lorsque l'abondance en méthane

et suffisamment faible devant un certain seuil d'oxygène ce processus devient négligeable et l'oxydation du méthane dans la basse atmosphère est prédominante pour le calcul des pertes atmosphériques. Dans la suite, nous serons toujours dans ces conditions, et par simplification de la discussion nous feront l'approximation que les pertes atmosphériques du modèle d'atmosphère sont équivalentes à l'oxydation du méthane, bien que l'échappement atmosphérique reste pris en compte pour des raisons de convergence du modèle. Le modèle devient équivalent à la représentation Figure 4.4 qui, en fixant les valeurs d'oxygène et de méthane à la surface, permet de déterminer le flux d'oxydation du méthane en fonction des abondances en méthane et en oxygène.

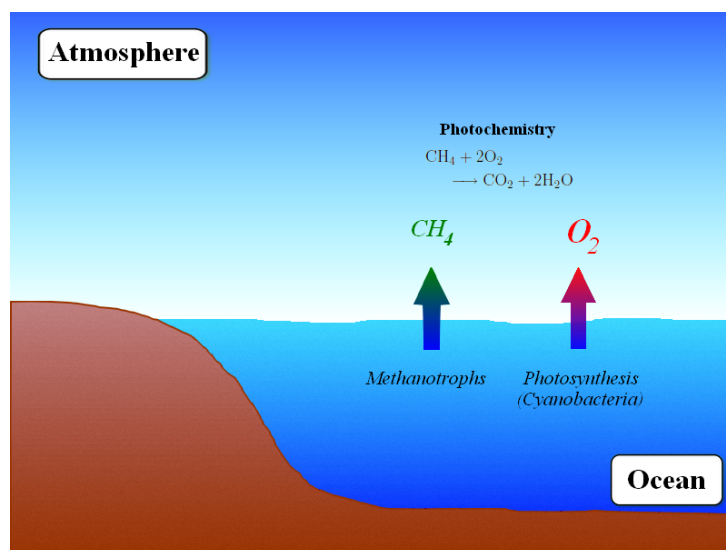


FIGURE 4.4: Schémas équivalent de l'équilibre atmosphérique du modèle avec la surface.

4.3 États d'équilibre

Les différentes contributions définies par Goldblatt et al. (2006) établissent un modèle d'évolution de l'abondance en méthane (4.11), oxygène (4.12) et carbone enfoui dans le sol (4.3). La Table 4.1 réunit les différentes contributions et la valeur des paramètres utilisés.

Lorsque l'ensemble des valeurs pour les différentes contributions est déterminé, on peut décrire les états d'équilibre grâce à :

$$0 = \frac{1}{2}\Omega_{O_2}(N+r) - s[CH_4] - \frac{1}{2}\Psi_{O_2}[CH_4]^{0,7} - \frac{1}{2}\Omega_{O_2}(\beta(N+r) - wC) \quad (4.13)$$

$$0 = \Omega_{O_2}N - (1 - \Omega_{O_2})r - s[CH_4] - \Psi_{O_2}[CH_4]^{0,7} - (1 - \Omega_{O_2})(\beta(N+r) - wC) \quad (4.14)$$

$$0 = \beta(N+r) - wC \quad (4.15)$$

Terms	Description	Values
Atmospheric fluxes		
$\Psi_{O_2} [CH_4]^{0.7}$	Photochemical oxidation	Fit
$s[CH_4]$	Atmospheric escape	$s = 2.03 \times 10^{-5} \text{ yr}^{-1}$
Surface fluxes		
N	Oxygenic photosynthesis	$3.75 \times 10^{14} \text{ mol O}_2 \text{ equiv. yr}^{-1}$
r	Ferrous iron reducing material (Anoxygenic photosynthesis)	(variable) $\text{mol O}_2 \text{ equiv. yr}^{-1}$
Ω_{O_2}	Fraction of O_2 produced that reaches the atmosphere	$\Omega_{O_2} = (1 - \gamma)(1 - \delta)$
γ	Fraction consumed by heterotrophic respirers	$\gamma = [O_2]/(d_\gamma + [O_2])$ $d_\gamma = 1.36 \times 10^{19} \text{ mol}$
δ	Fraction consumed by methanotrophs	$\delta = [O_2]/(d_\delta + [O_2])$ $d_\delta = 2.73 \times 10^{17} \text{ mol}$
w	Bulk organic carbon weathering rate	$6 \times 10^{-9} \text{ yr}^{-1}$
β	Fraction of organic carbon burial	2.66×10^{-3}

Tableau 4.1: Description et valeurs utilisées pour les différents flux du modèle issu de [Goldblatt et al. \(2006\)](#).

L'équation (4.15) donne la valeur d'équilibre du carbone enfouis et l'opération (4.14)-2×(4.13) donne la valeur d'équilibre de méthane. On obtient :

$$[CH_4] = \frac{r}{s} \quad (4.16)$$

$$0 = \Omega_{O_2}(N + r) - 2r - \Psi_{O_2} \left(\frac{r}{s}\right)^{0.7} \quad (4.17)$$

$$C = \frac{\beta(N + r)}{w} \quad (4.18)$$

La relation établie pour l'abondance d'oxygène ne permet pas d'identifier simplement la ou les valeurs d'équilibre qui sont par conséquent déterminées numériquement. La Figure 4.5 représente les valeurs à l'équilibre d'oxygène et de méthane pour différentes valeurs du flux de réducteurs r .

Lorsque le flux de réducteurs est élevé, l'atmosphère est riche en méthane et pauvre en oxygène. Ce sont des états d'équilibre de l'atmosphère qui représentent la période archéenne. Inversement, lorsque le flux de réducteur est faible, les états d'équilibre représentent l'atmosphère telle qu'on la connaît aujourd'hui, avec une abondance importante d'oxygène contrairement à celle du méthane. Lors de la transition entre ces deux configurations, on observe trois états d'équilibre possible pour l'oxygène dont deux stables et un instable. L'état instable se situe à des valeurs intermédiaires d'abondance en oxygène, entre les deux états stables aux valeurs extrêmes. Cette courbe d'équilibre montre ainsi l'instabilité de l'oxygène atmosphérique pour les valeurs intermédiaires.

Grâce aux mesures dans les bandes de fer rubanées ([Isley and Abbott 1999](#); [Holland 2006](#)), l'atmosphère de l'Archéen a été identifiée comme une atmosphère réductrice dont le flux de réducteur est relativement élevé par rapport à aujourd'hui. La diminution du flux de réducteurs lors de la transition vers

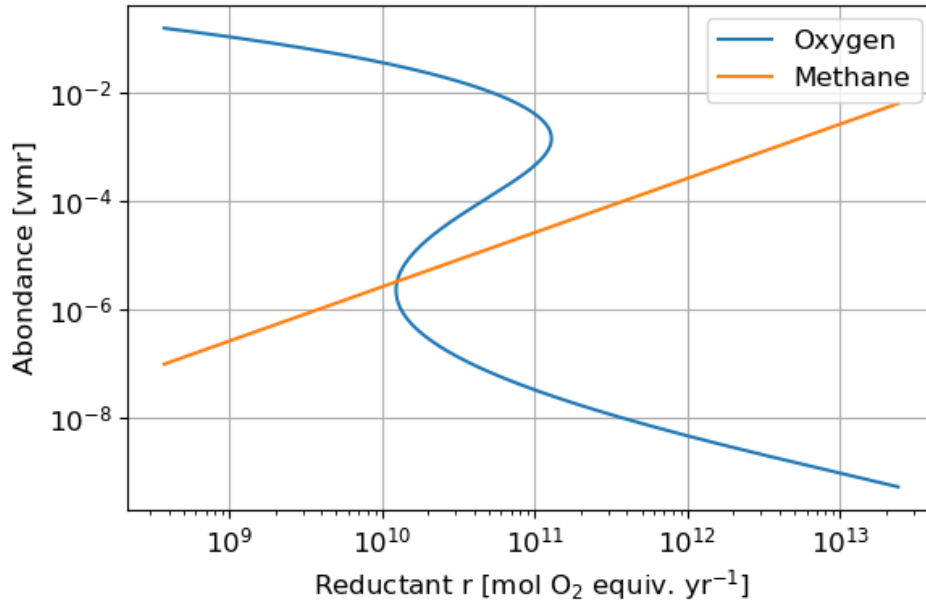


FIGURE 4.5: Courbes des valeurs à l'équilibre d'oxygène et de méthane pour le jeu de valeurs des paramètres définis Table 4.1 et en fonction du flux de réducteur r .

le Protérozoïque permet de franchir le point critique d'instabilité de l'oxygène et déclencher une oxygénation rapide de l'atmosphère. C'est, du moins, le modèle d'évolution dynamique adopté par Goldblatt et al. (2006) et Claire et al. (2006).

Goldblatt et al. (2006) ne propose pas d'évolution temporelle du flux de réducteurs, mais une variation discontinue de ce paramètre entre des états d'équilibre de part et d'autre de l'instabilité et depuis une valeur élevée du flux de réducteurs. Les équations d'évolutions établies ci-dessus permettent de décrire l'oxygénation de l'atmosphère par convergence vers le nouvel état d'équilibre. Cette description pour la dynamique de l'oxygénation est cependant excessivement rapide, de par la discontinuité du flux de réducteurs dont une évolution temporelle continue serait plus adaptée.

4.4 Modèle d'évolution temporelle

Claire et al. (2006) établie est modèle de biosphère analogue au modèle de Goldblatt et al. (2006). Néanmoins le cycle biogéochimique est simplifié au profit du développement du flux de réducteurs :

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = \Phi_{CH_4} - k_{esc}[CH_4] - k_{eff}[O_2][CH_4] \quad (4.19)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = 2\Phi_{CH_4} - k_{esc}[CH_4] - 2k_{eff}[O_2][CH_4] - (F_V + F_M + F_W - F_B) \quad (4.20)$$

En considérant l'équilibre pour le carbone enfouis $\beta(N + r) - wC = 0$, on peut établir l'analogie des différentes contributions pour les deux modèles (Table 4.2) et faire le lien entre les deux expressions du flux de réducteurs $r = F_V + F_M + F_W - F_B$.

Terms	Goldblatt et al. (2006)	Claire et al. (2006)
Methanogenic microbial communities	$\frac{1}{2}\Omega_{O_2}(N+r)$	Φ_{CH_4}
Photochemical fluxes	$\frac{1}{2}\Psi_{O_2}[CH_4]^{0,7}$	$k_{eff}[O_2][CH_4]$
Atmospheric escape	$s[CH_4]$	$k_{esc}[CH_4]$
Reductant	r	$F_V + F_M + F_W - F_B$

Tableau 4.2: Analogy between Goldblatt et al. (2006) and Claire et al. (2006) oxygen and methane dynamical equations.

Le flux F_B correspond à la contribution de l'enfouissement du carbone, production d'oxygène atmosphérique. Le flux F_V correspond à la contribution des réducteurs provenant du volcanisme des sources hydrothermales originaires du manteau terrestre. Le flux F_M correspond à la contribution des réducteurs provenant des processus géothermiques de la croûte inférieure. Et enfin, le flux F_W correspond à la contribution de l'oxydation des roches en surface, pertes d'oxygène atmosphérique.

L'évolution temporelle du flux d'oxydation des roches est établie par Claire et al. (2006) comme proportionnelle à l'évolution de la quantité d'oxygène à la puissance 0.4 selon $F_W = 3.37 \times 10^{10} \times [O_2]^{0.4}$ mol O_2 equiv. yr^{-1} où $[O_2]$ est en Tmol. L'évolution des autres contributions suit une loi d'évolution temporelle en $\frac{t_0}{t_0-t}$. Chaque contribution est définie par leurs facteurs propres qui peuvent être affinés par une dépendance temporelle établie à partir de l'évolution du ratio $\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$. Les ions Fe^{2+} représentent l'ensemble des différentes molécules réductrices (H_2 , H_2S , CO , etc..). Lorsque Fe^{2+} s'oxyde en Fe^{3+} il perd son caractère réducteur. Le cycle du carbone permet de recycler les ions Fe^{3+} en Fe^{2+} et conserve ainsi un certain flux de réducteur défini par le ratio $\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$:



Malgré un modèle d'évolution complexe, Claire et al. (2006) met en avant l'incertitude sur les différents facteurs. On utilise alors simplement un ajustement du modèle sur la base des résultats obtenus par Claire et al. (2006) :

$$F_V = 1.59 \times 10^{10} \left(\frac{3.586}{3.586-t} \right)^{0.17} \quad (4.22)$$

$$F_M = 6.12 \times 10^{11} \left(\frac{4.11}{4.11-t} \right)^{0.7} \quad (4.23)$$

$$F_B = 1.06 \times 10^{12} \left(\frac{3.653}{3.653-t} \right)^{0.2} \quad (4.24)$$

$$F_W = 3.7 \times 10^4 [O_2]^{0.4} \quad (4.25)$$

où t est en milliards d'années et $[O_2]$ en mol, représentation Figure 4.6 pour une évolution donnée en oxygène.

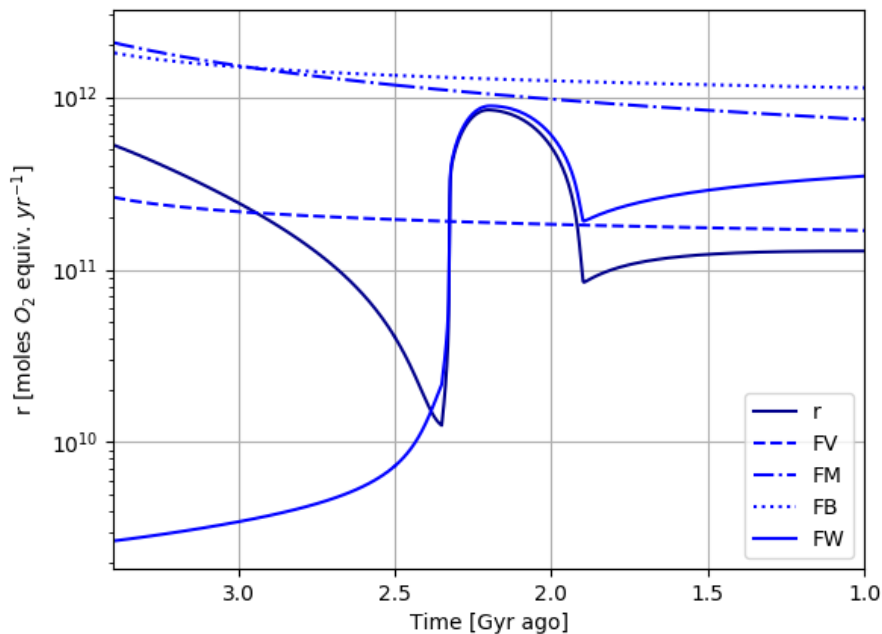


FIGURE 4.6: Évolution temporelle du flux de réducteurs $r = F_V + F_M + F_W - F_B$. Voir formules 4.22, 4.23, 4.24 et 4.25. Voir évolution de $[O_2]$ Figure 4.24 pour une valeur maximum de α_N égale à 10.

Finalement, afin d'étudier la dynamique de l'oxygénation de l'atmosphère entre l'Archéen et le Protérozoïque on utilisera les équations d'évolution définies par Goldblatt et al. (2006) (4.15, 4.14, 4.13), prenant en compte les cycles biogéochimiques, couplées avec l'évolution temporelle du flux de réducteurs, établie à partir des travaux de Claire et al. (2006) et permettant de décrire l'évolution du flux de manière continue.

4.5 Modèle atmosphérique

L'objectif du modèle atmosphérique est d'étudier l'oxydation du méthane, le principal processus contrôlant l'équilibre du méthane et de l'oxygène.

On utilise le modèle atmosphérique générique décrit section 2 et couplé avec le calcul des taux de photolyse au sein du modèle. L'oxydation du méthane est initiée par les photolyses, il est donc crucial d'établir les taux de photolyse de manière adéquate. Le profil des espèces impliquées par les photolyses n'est pas connu et rend l'utilisation des développements apportés pour le calcul de ces taux in situ nécessaire à la caractérisation du flux atmosphérique de l'oxydation du méthane. Au contraire, les développements apportés pour le transfert radiatif ne sont pas nécessaires. Le mélange au sein du modèle des k-distributions nécessaires au transfert radiatif est un ajout chronophage pour le modèle 3D qui n'apporte pas de différence significative aux résultats. Les espèces qui contribuent sont suffisamment abondantes pour faire l'approximation d'un profil constant, en dehors de la vapeur d'eau. Les tables de k-distributions sont calculées avec 98% de N_2 , 1% de CO_2 et pour une quantité variable de vapeur d'eau. On y ajoute également le CH_4 en construisant différentes tables pour des abondances entre 10^{-6} et 10^{-3} , afin d'explorer les variations du flux d'oxydation du méthane en fonction de l'abondance en O_2 mais également en CH_4 .

Le modèle générique reprend les paramètres utilisés pour la modélisation de la Terre archéenne de [Charnay et al. \(2013\)](#). La surface est définie par un océan global où l'on situe un supercontinent en position équatoriale à $\pm 38^\circ$ en latitude et $\pm 56^\circ$ en longitude pour représenter la Pangée. [Charnay et al. \(2013\)](#) montre qu'un tel continent modifie de plusieurs degrés la température de surface moyenne par modification de l'albédo et du cycle des nuages. L'écart-type est également affecté avec une température très élevée à la surface du continent et une couverture glaciaire qui s'étend depuis les pôles vers de plus basses latitudes. C'est un facteur significatif sur le seuil de déclenchement du phénomène de glaciation globale.

La vitesse de rotation de la Terre est augmentée. La force de marée entre la Terre et la Lune a pour conséquence de les synchroniser. La lune est d'ores et déjà synchrone, mais ce n'est pas vrai pour la Terre. Entre 1830 et 2015, la durée d'un jour terrestre a augmenté d'environ 1,5 ms/siècle et par conservation du moment cinétique la Lune s'est éloignée d'environ 3,8 cm/an ([Williams 2000](#)). Il est possible d'établir sur des temps géologiques cette évolution grâce à la biosphère. On retrouve les traces de stries formées quotidiennement dans les anneaux de croissance annuels des coraux fossiles du Dévonien (Phanérozoïque) qui permettent de déterminer la durée du jour à cette époque ([Wells 1966](#)). Il est alors possible de prédire qu'à l'époque archéenne la durée d'un jour faisait approximativement 17h et on définit alors des années de 500 jours ([Zahnle and Walker 1987](#); [Bartlett and Stevenson 2016](#)). La vitesse de rotation de la planète influe sur les vents et le transport global de l'ensemble des espèces, c'est également un point essentiel du modèle pour évaluer les potentiels effets 3D sur le flux d'oxydation du méthane.

Le spectre du soleil est ajusté. Le soleil est une étoile de type G dont la luminosité augmente au cours du temps avec un rayonnement UV qui s'affaiblit au profit du rayonnement dans les domaines visible et infrarouge. L'augmentation du rayonnement visible et infrarouge provient du réchauffement de la photosphère de l'étoile. La fusion de l'hydrogène en hélium dans le noyau augmente la masse moléculaire moyenne, ce qui contracte le cœur et le réchauffe ainsi que les couches supérieures. Depuis sa formation, la luminosité solaire a ainsi augmenté de près de 30%. La diminution du rayonnement UV provient du refroidissement de la chromosphère (haute atmosphère du soleil). Ce phénomène est lié à la diminution de l'activité magnétique du soleil, responsable du chauffage de la haute atmosphère. Cette activité est fortement corrélée à la vitesse de rotation de l'étoile qui diminue au cours de son temps de vie. [Claire et al. \(2012\)](#) établit un modèle d'évolution du spectre solaire duquel on récupère le spectre d'il y a 2,7 milliards d'années (Figure 4.7). La balance entre le rayonnement UV et le rayonnement visible de part et d'autre de 200 nm est essentiel pour la photochimie, et tout particulièrement pour la photochimie de l'ozone, comme souligné section 3. L'ozone est impliqué dans l'instabilité atmosphérique, cet ajustement est donc primordial.

4.6 L'oxydation du méthane

L'équilibre de l'oxygène et du méthane au cours de l'Archéen met en jeu l'ensemble de la biosphère. Dans l'atmosphère c'est l'oxydation du méthane qui prédomine sur l'évolution de ces espèces :



La caractérisation de cette perte nécessite l'utilisation d'un modèle d'atmosphère complet. Grâce au modèle de climat global on se propose dans cette section de mettre en évidence les différentes variables qui influent sur l'oxydation du méthane dans l'atmosphère et d'évaluer les variations introduites par un modèle 3D vis-à-vis d'un modèle 1D.

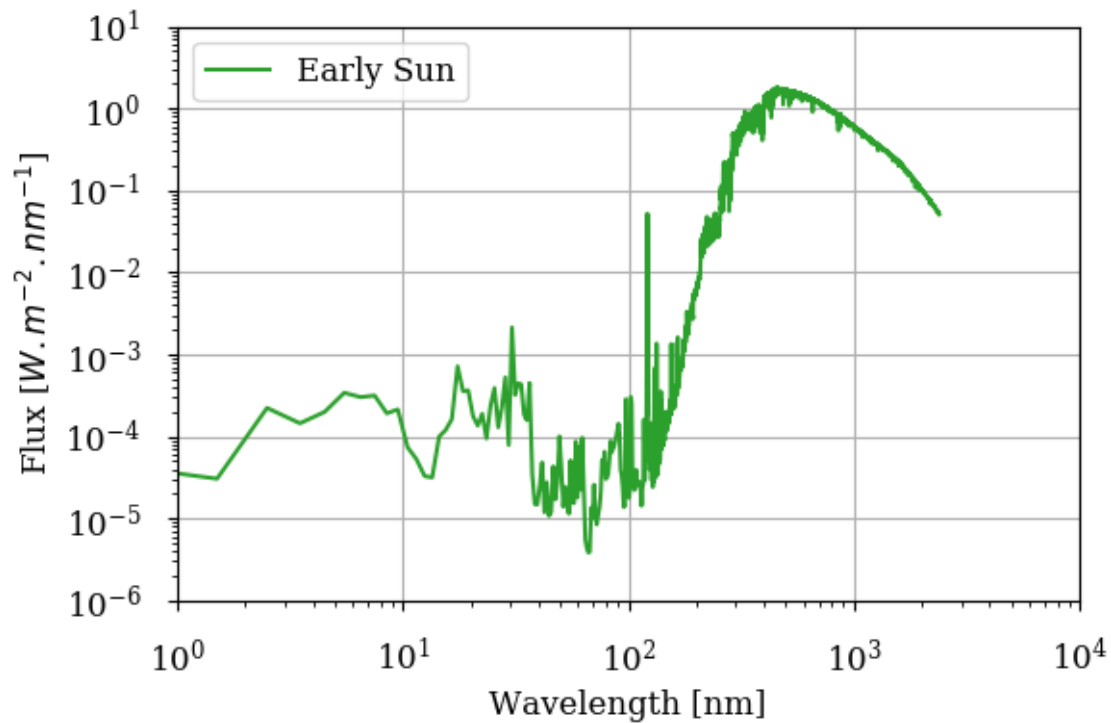


FIGURE 4.7: Spectres stellaires de la Terre Archéenne à 1 AU il y a 2.7 Ga d'après [Claire et al. \(2012\)](#).

4.6.1 Une fonction du méthane et de l'oxygène

L'oxydation du méthane consomme l'oxygène et le méthane de l'atmosphère. Cette perte est équilibrée par l'apport en surface de ces espèces grâce au cycle biogéochimique. Leur abondance dépend alors de l'équilibre entre la production de surface et la perte atmosphérique. En considérant le problème inverse, on peut imposer l'abondance d'oxygène et de méthane à la surface pour déterminer l'équilibre des flux. Grâce au modèle d'atmosphère on détermine le flux d'oxydation de méthane pour différentes abondances en oxygène et en méthane (Figure 4.8).

Plus les abondances en oxygène et en méthane sont élevées et plus l'oxydation du méthane devrait être efficace. On s'attend donc à une augmentation du flux de pertes atmosphériques lorsque l'on considère des abondances de plus en plus élevées d'oxygène et de méthane. C'est ce qui est observé pour l'évolution en fonction de l'abondance de méthane. Cependant, il existe un seuil d'oxygène pour lequel ce comportement n'est plus observé. Ce phénomène est expliqué par un changement dans les processus majoritaires qui contrôlent l'équilibre de l'oxygène dans l'atmosphère. Lorsque l'oxygène devient suffisamment abondant, on observe la mise en place efficace du cycle de l'ozone et la formation de la couche d'ozone stratosphérique. Ce cycle est initié par les photolyses et s'établit au détriment de l'oxydation du méthane. L'oxygène n'étant pas détruit mais recyclé, on observe la diminution des pertes atmosphériques. Ce résultat est établi Figure 4.8 grâce à la version 1D du modèle atmosphérique. Il est en accord avec les précédents résultats obtenus par [Zahnle et al. \(2006\)](#) grâce également à un modèle photochimique 1D. Cette évolution peut être reproduite, comme vu précédemment, par la formulation de [Goldblatt et al. \(2006\)](#).

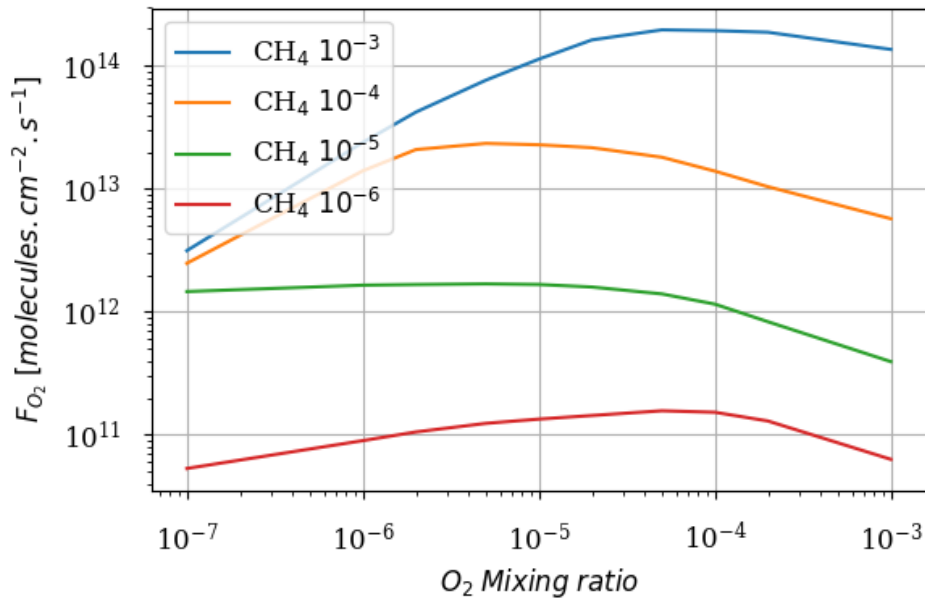


FIGURE 4.8: Pertes d'oxygène par oxydation du méthane en fonction de l'abondance en oxygène à la surface et pour différentes abondances de méthane à la surface.

4.6.2 Du modèle 1D au modèle 3D

L'approche 1D du modèle atmosphérique a permis de valider notre modèle par comparaison avec les précédentes études 1D. Ce résultat établit une référence cohérente pour identifier les effets 3D grâce à notre modèle 3D.

La Figure 4.9 compare les résultats obtenus pour les différentes pertes atmosphériques et la densité de colonne de O₃ en fonction de l'abondance d'oxygène des modèles 1D et 3D ainsi que pour une abondance en méthane de 10⁻⁴. Le flux d'échappement atmosphérique d'hydrogène est négligeable par rapport à la perte totale d'oxygène et de méthane. De plus, les pertes en oxygène et en méthane conservent un ratio 1:2 caractéristique de la réaction d'oxydation du méthane. Ces deux observations permettent de valider l'approximation des pertes atmosphériques à la seule oxydation du méthane. L'évolution de la densité de colonne de O₃ met en évidence le lien étroit entre la formation de la couche d'ozone et la diminution des pertes atmosphériques. Enfin, les résultats du modèle 3D sont présentés suite à une moyenne spatiale sur l'ensemble de la surface de la Terre et une moyenne temporelle annuelle. Les valeurs d'oxygène et de méthane sont fixées uniformément à la surface et ne permettent pas d'explorer localement les effets du modèle 3D. La moyenne temporelle permet de s'affranchir des variations saisonnières. Ainsi, on observe qu'en moyenne les pertes atmosphériques sont équivalentes entre le modèle 1D et 3D.

Les profils des espèces Figure 4.10 montrent la formation de la couche d'ozone lorsque l'abondance d'oxygène augmente. L'ensemble des profils entre le modèle 1D et 3D sont similaires. La concordance des flux atmosphériques entre les deux modèles est donc cohérente. Néanmoins, on observe quelques différences entre les deux modèles lorsque les variations verticales présentent un gradient relativement important. On explique cette variation par la différence de transport entre les deux modèles. Bien que l'on mette en place un coefficient d'Eddy pour la diffusion du modèle 1D afin de modéliser le transport 3D (issu de Zahnle et al. (2006)), cela ne permet pas de prendre en compte entièrement la complexité de la circulation atmosphérique. Le mélange semble plus efficace dans le modèle 3D et tend à réduire les forts gradients. Malgré cette variation pour certains profils, on peut observer que la tendance des pertes

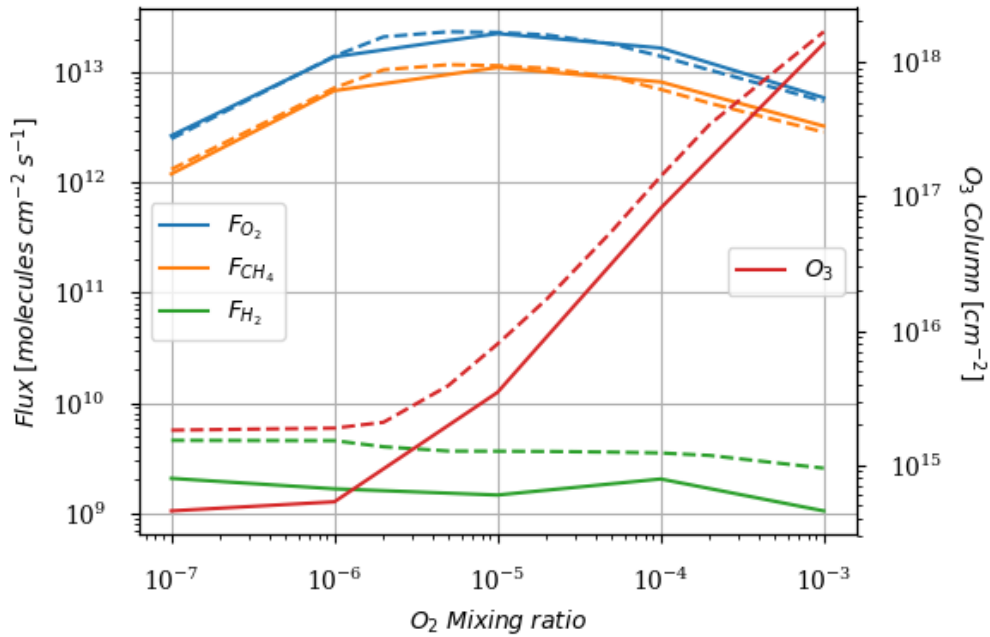


FIGURE 4.9: Pertes atmosphériques d'oxygène (F_{O_2}) et de méthane (F_{CH_4}), échappement atmosphérique d'hydrogène (F_{H_2}) et densité de colonne de O_3 en fonction de l'abondance d'oxygène en surface. Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D (plein) et modèle 1D (pointillé).

chimiques du CH_4 (Figure 4.11) reste similaire sur l'ensemble de l'atmosphère pour les deux modèles. Cette tendance représente la variation de CH_4 due au réseau de réactions photochimiques. L'intégrale sur les niveaux de pression correspond à la perte atmosphérique totale (F_{CH_4}). On peut identifier localement, à chaque niveau de pression, que les pertes atmosphériques sont les mêmes entre les deux modèles. Cela justifie le fait que le transport est responsable de la variation de certains profils mais pas de la photochimie.

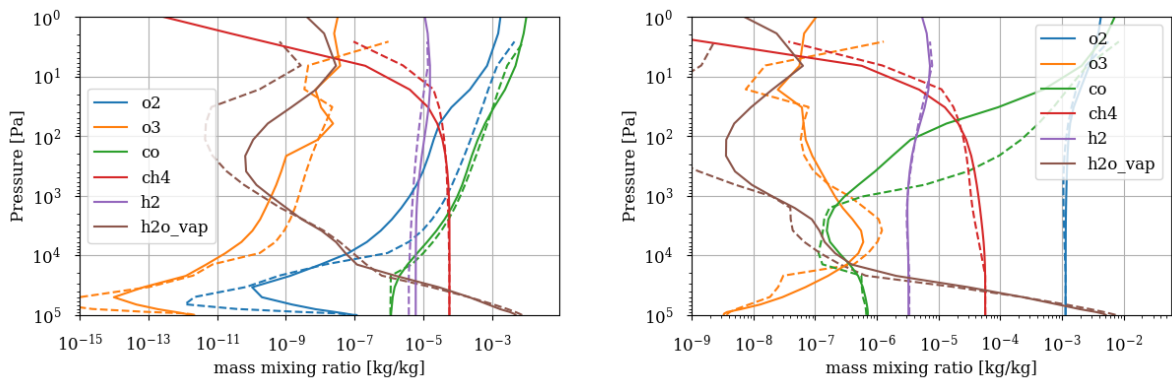


FIGURE 4.10: Profils atmosphériques. Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D (plein) et modèle 1D (pointillé). Surface : $CH_4 = 10^{-4}$ et $O_2 = 10^{-7}$ (gauche). Surface : $CH_4 = 10^{-4}$ et $O_2 = 10^{-3}$ (droite)

4.6.3 Dépendances verticales

Le flux F_{O_2} est le flux nécessaire pour maintenir la surface à une certaine abondance en oxygène. Il correspond à un flux de production d'oxygène en surface, nécessaire pour compenser les pertes causées par la photochimie. Lorsque l'état stationnaire est atteint, le flux calculé en surface est égal à la perte atmosphérique. Ainsi, le flux calculé en surface est égal à l'intégrale de la tendance chimique sur les différents niveaux de pression.

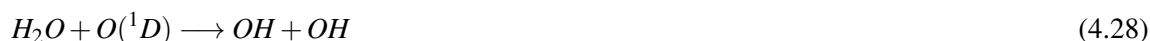
Gebauer et al. (2017) étudient le profil des pertes atmosphériques de l'oxygène. Ils identifient les différentes contributions de productions et destructions de l'oxygène dans une atmosphère archéenne pauvre en oxygène. Les termes de productions et destructions de l'oxygène mettent en avant l'équilibre de O_2 avec le CO et le CO_2 . Le cycle induit ne représente pas de puits d'oxygène puisque celui-ci est recyclé. C'est au travers d'une contribution secondaire que l'on retrouve l'oxydation du méthane. C'est par ce chemin réactionnel que l'oxygène est consommé. Afin d'identifier les différentes contributions verticales des pertes sèches en oxygène par l'oxydation du méthane, il est donc nécessaire d'étudier le profil de la tendance chimique du méthane, dominé par ce processus.

La Figure 4.11 montre le profil vertical de la tendance chimique du méthane pour différentes conditions d'oxygène. Elle est négative sur l'ensemble de l'atmosphère. On identifie l'oxydation du méthane qui s'y opère. La contribution majoritaire se situe dans la troposphère selon un chemin réactionnel analogue aux résultats décrits dans Gebauer et al. (2017). Malgré la réduction du réseau chimique, qui n'inclut pas les molécules CH_3O_2 et CH_3O_2H introduites dans Gebauer et al. (2017), les mécanismes réactionnels qui mènent à l'oxydation du méthane (Annexe C) s'opère de manière analogue grâce à des réactions bilans équivalentes au processus faisant intervenir ces deux espèces intermédiaires.

Lorsque l'abondance en oxygène augmente, on observe une migration de l'oxydation du méthane vers des altitudes plus élevées. La contribution troposphérique diminue au profit de la contribution stratosphérique. Cette nouvelle contribution est moins importante, ce qui se traduit par la diminution globale du flux d'oxydation du méthane. L'apparition de la couche d'ozone filtre le rayonnement UV qui initie l'oxydation du méthane, expliquant la diminution de la contribution troposphérique. L'ozone établit un nouvel équilibre de l'oxygène dans la stratosphère et une nouvelle localisation de la production de $O(^1D)$. Cette molécule produite par les photolyses et notamment la photolyse de l'ozone :



permet d'initier la production de OH :



qui est un catalyseur essentiel à l'oxydation du méthane (Annexe C). C'est la migration de cette production de OH qui modifie les contributions au sein de l'atmosphère.

On peut noter la présence d'une faible contribution à l'oxydation du méthane dans la haute atmosphère. Elle est initiée par la photolyse du méthane (Annexe C). Elle n'évolue presque pas avec l'abondance en oxygène et devient prédominante seulement pour des abondances encore plus faibles que celles considérées au cours de cette étude.

4.6.4 Ozone

L'équilibre entre l'oxygène et l'ozone est le facteur fondamental de l'instabilité de l'atmosphère qui déclenche son oxygénation soudaine. La formation de la couche d'ozone et son interaction avec le rayon-

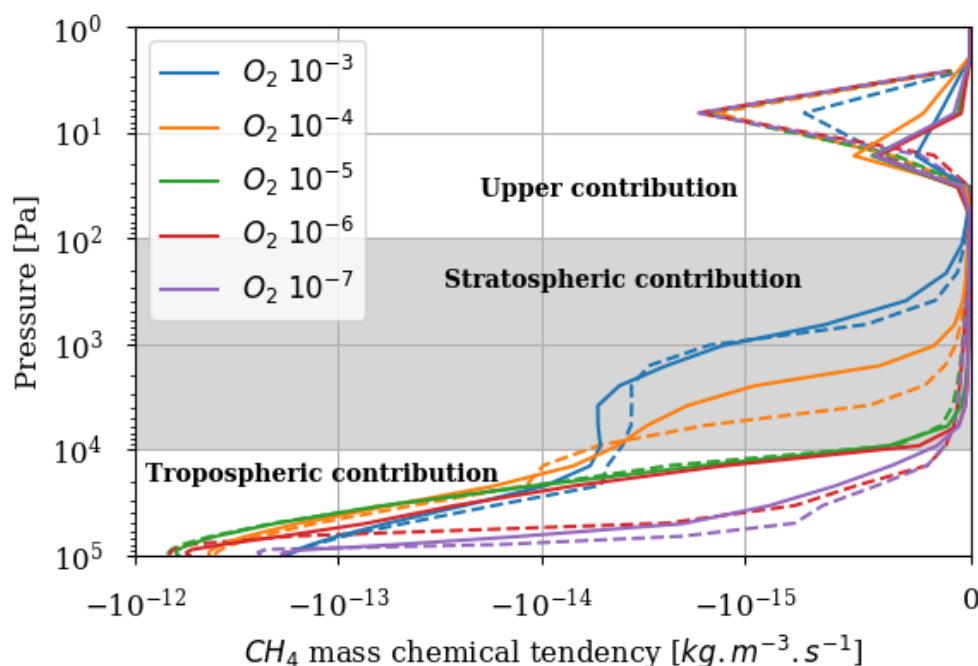


FIGURE 4.11: Profils des pertes chimiques atmosphériques du méthane pour différentes abondances d'oxygène à la surface et pour une abondance de méthane de 10^{-4} . Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D (plein) et modèle 1D (pointillé).

nement UV bouleversent la photochimie. La distribution spatiale de l'ozone peut donc se révéler être un élément apportant une certaine divergence avec un modèle 1D qui ne prend pas en compte cette variation spatiale. Néanmoins, les résultats concernant le flux moyen d'oxydation du méthane ne présentent pas de différence significative.

Lorsque l'on s'intéresse à la distribution spatiale de l'ozone, on relève une répartition très homogène de la couche d'ozone. Sur la Figure 4.12 on peut observer la distribution longitudinale de l'ozone pour différentes latitudes. En dehors d'une légère sur-abondance de l'ozone au-dessus du supercontinent la couche d'ozone présente une couverture longitudinale homogène. Les variations d'albédo, de température et d'humidité au-dessus du supercontinent sont responsables des variations observées, mais le transport équilibre néanmoins relativement efficacement l'ensemble de l'atmosphère. Le profil moyen d'ozone équivalant au modèle 1D ainsi que la distribution spatiale homogène explique la similitude des résultats entre le modèle 1D et 3D. On note néanmoins une certaine diminution de la densité de colonne totale d'ozone pour le modèle 3D comparé au modèle 1D sans pour autant le justifier rigoureusement.

La légère différence sur la densité de colonne totale se retrouve sur le flux solaire qui atteint la surface dans les bandes d'absorption de l'ozone entre 200 et 300 nm, la fluctuation reste modérée (Figure 4.13). La couche d'ozone filtre le rayonnement UV dans la stratosphère et limite l'oxydation du méthane dans la troposphère mais également protège la surface de ce rayonnement. Aujourd'hui, la couche d'ozone est suffisamment abondante pour filtrer entièrement le rayonnement solaire entre 200 et 300 nm. Ce rayonnement énergétique brise les molécules, ce qui est un frein au développement des organismes vivants. Pendant l'Archéen, la vie se développe dans les océans pour se protéger de ce rayonnement très énergétique qui n'est pas filtré par l'atmosphère pauvre en oxygène. Au cours de l'oxygénation la formation de la couche d'ozone apporte progressivement cette protection (Figure 4.13). En moyenne le modèle 3D ne propose pas de différences significative au modèle 1D. Cependant, il pourrait être constructif pour l'avenir d'observer la répartition spatiale à la surface de la planète. Coupler avec les conditions de dé-

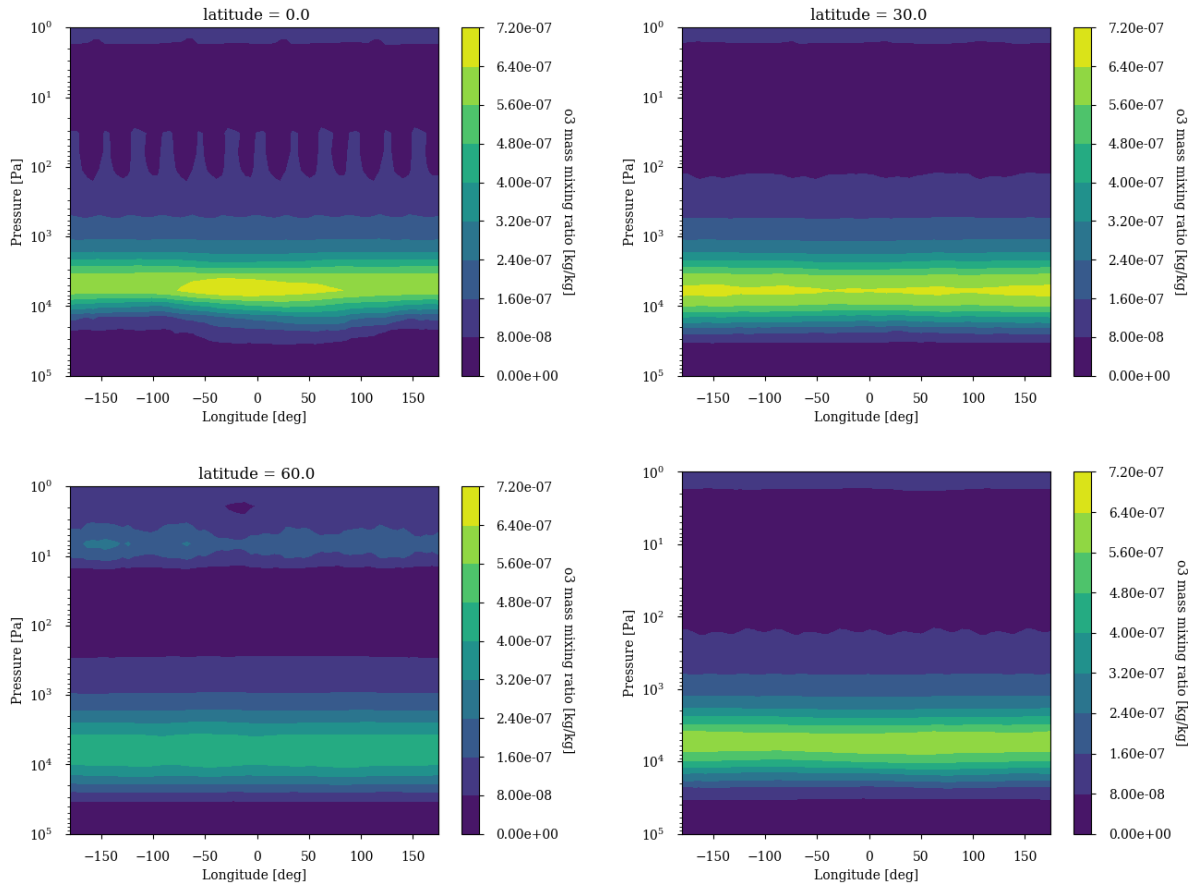


FIGURE 4.12: Moyenne annuelle de la distribution d'ozone en fonction de la longitude et pour les latitudes de 0° , 30° , 60° et une moyenne des latitudes. Surface: $\text{CH}_4 = 10^{-4}$ et $\text{O}_2 = 10^{-3}$

veloppement des organismes vivants, on pourrait identifier l'apparition de niches écologiques locales et ainsi identifier les premières zones géographiques favorable au développement de la vie. Sur certaines exoplanètes ces effets pourraient être plus marqués et d'une importance plus conséquentes que pour la Terre.

4.6.5 Effets de la température surface

L'oxydation de méthane est fortement dépendante de la quantité de catalyseur OH disponible. La source majoritaire de OH proviens de processus photochimiques liés à l'espèce réservoir H_2O :



La quantité de vapeur d'eau dans la troposphère est corrélée à la température par la relation de Clausius-Clapeyron qui prévoit une augmentation de l'humidité spécifique avec la température (Huntington 2006). Le profil de température de la troposphère décroît avec l'altitude en suivant un gradient adiabatique. La température de surface contrôle de cette manière l'ensemble du profil de température troposphérique, la quantité de vapeur d'eau et donc de OH dans la troposphère. Par conséquent, il existe une synergie entre la température de surface et l'oxydation du méthane.

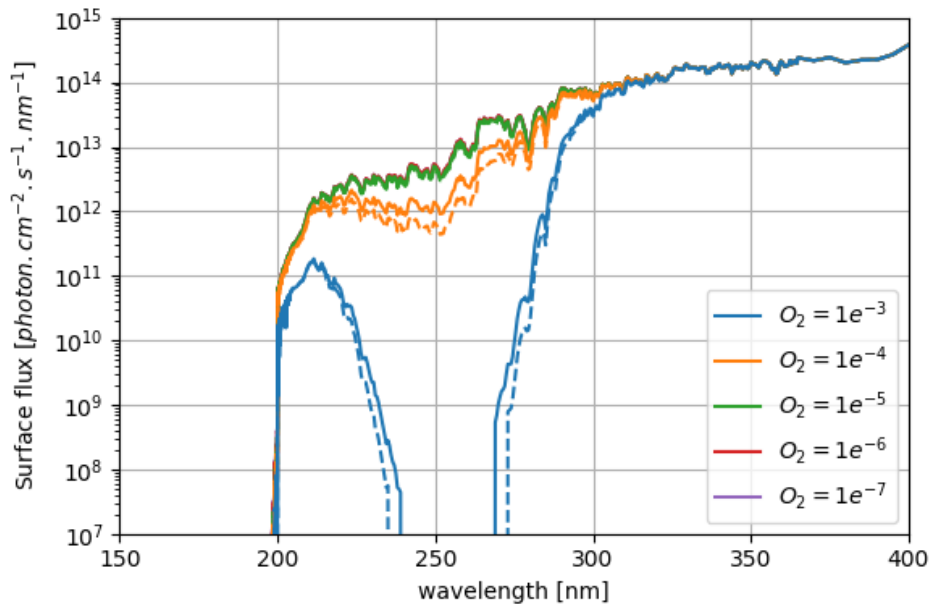


FIGURE 4.13: Flux solaire qui atteint la surface pour différentes abondances d'oxygène à la surface et une abondance en méthane de 10^{-4} . Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D (plein) et modèle 1D (pointillé).

Afin d'étudier l'évolution de l'oxydation du méthane avec la température de surface, on se propose d'effectuer une première approche 1D où l'on impose la température de surface en gardant l'ensemble des autres paramètres inchangés. La Figure 4.14 montre la diminution du flux d'oxydation du méthane avec la diminution de la température de surface. La tendance semble suivre une loi log-linéaire avec une pente de 50 K par décade. Cette évolution est probablement induite par la réaction du profil de température dans la troposphère en fonction de la température de surface. Le gradient adiabatique du profil est conservé. De cette manière, l'ensemble de la contribution troposphérique est impacté à l'identique. Comme l'oxydation du méthane est dominée par la contribution troposphérique, on peut observer cette conséquence significative. Lors du passage en dessous de 273 K, le flux augmente brutalement. C'est un effet artificiel du modèle 1D qui montre les conséquences de l'albédo sur le flux d'oxydation du méthane. En dessous de 273 K, on passe d'une surface d'eau liquide, modélisée avec un albédo moyen de 0.28, à une surface d'eau gelée, modélisée avec un albédo de 0.65. L'augmentation d'albédo permet de réfléchir davantage de flux UV proche et visible au-delà de 200 nm. Il participe à la photolyse de l'ozone, source de O(¹D) formant à son tour OH et augmentant ainsi l'efficacité de l'oxydation du méthane. Ce comportement est lissé grâce au modèle 3D et à la répartition spatiale de l'albédo en fonction des surfaces océaniques, glaciaires ou continentales.

Il n'est pas possible de reproduire la même procédure d'étude avec le modèle 3D. Imposer une température de surface identique sur l'ensemble de la planète perturberait le transport global. On utilise alors une approximation d'évolution quasi-statique. En fait, le modèle 3D, avec une abondance de méthane à 10^{-4} , voit ses glaciers polaires lentement s'étendre vers les basses latitudes jusqu'à converger vers un état d'équilibre où 60 à 65% de la surface est gelée, environ 20-25°N/S comme Charnay et al. (2013). Cette évolution est lente devant le temps de convergence de l'équilibre chimique. C'est pourquoi on peut établir l'évolution quasi-statique du flux d'oxydation du méthane au cours du processus de glaciation du modèle. Pendant la glaciation, la température de surface moyenne diminue, et on établit ainsi la relation entre la température de surface moyenne et le flux d'oxydation du méthane moyen (Figure 4.14). Afin

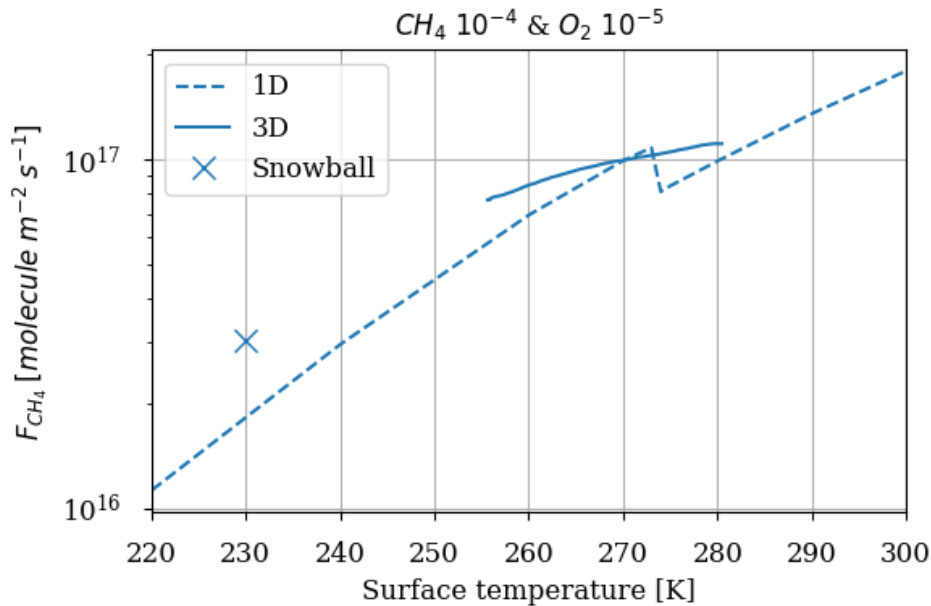


FIGURE 4.14: Flux des pertes de méthane F_{CH_4} en fonction de la température de surface pour une abondance d'oxygène en surface de 10^{-5} et de méthane 10^{-4} . Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D (plein et croix pour une surface entièrement gelée) et modèle 1D (pointillé).

de déterminer l'impact d'une glaciation globale, on réalise une simulation en définissant l'état initial avec une couverture glaciaire globale à la surface. Le comportement hystérésis du phénomène permet de converger vers un état d'équilibre de Terre boule de neige, représenté par la croix Figure 4.14. En dehors du lissage de l'albédo de surface autour de 273 K, la sensibilité du modèle 3D par rapport au modèle 1D est plus faible. On retrouve ici un effet important du transport sur le profil de température. La Figure 4.15 montre les profils de température des deux modèles pour des températures de surface de 280 K et 260 K. L'équilibre stratosphérique n'est pas impacté contrairement à la troposphère. Pour le modèle 1D, le gradient adiabatique est conservé et provoque une inversion de température à partir d'un certain seuil en température. Au contraire le modèle 3D adapte le gradient de température troposphérique pour lisser le profil entre la surface et la stratosphère. La diminution de température du modèle 3D étant moins importante, la sensibilité du flux d'oxydation de méthane est donc plus faible.

L'application de cette étude en fonction de l'abondance d'oxygène en surface montre également une variabilité de la sensibilité en température en fonction de l'oxygène. La figure 4.16 montre les flux d'oxydation du méthane en fonction de l'oxygène pour une température de surface de 284 K et 220 K. La sensibilité est la plus importante lorsque le flux d'oxydation du méthane est le plus important dans la troposphère. En particulier, lorsque l'oxydation du méthane migre vers la stratosphère, l'impact de la température de surface est plus faible puisque la température stratosphérique n'est pas modifiée par l'évolution de la température de surface. On retrouve Figure 4.17 les conséquences en fonction de l'altitude de la température de surface sur l'oxydation du méthane pour différentes abondances en oxygène. Les contributions à l'oxydation du méthane sont sensibles uniquement dans la troposphère où la température est modifiée. Cette tendance a deux effets identiques à l'impact du rayonnement stellaire de TRAPPIST-1. Dans un premier temps, le flux d'oxygène nécessaire pour déclencher l'oxygénation de l'atmosphère est plus faible. Et dans un deuxième temps, le seuil d'oxygène à la surface auquel l'oxygénation de l'atmosphère se déclenche est également plus bas. Une glaciation importante aurait donc pour conséquence de précipiter le phénomène d'oxygénation.

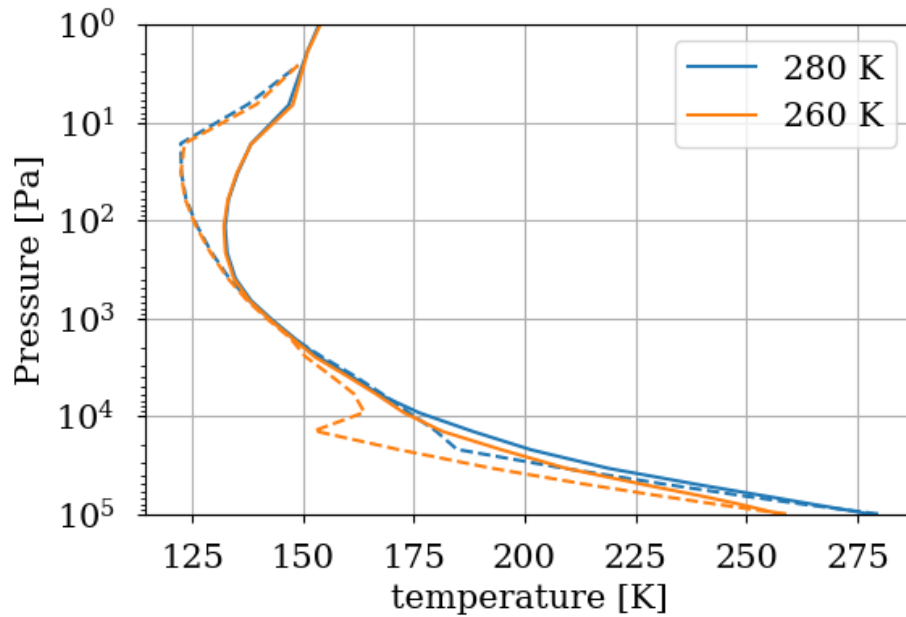


FIGURE 4.15: Profils de température pour une température de surface de 280 K et 260 K. Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D (plein) et modèle 1D (pointillé).

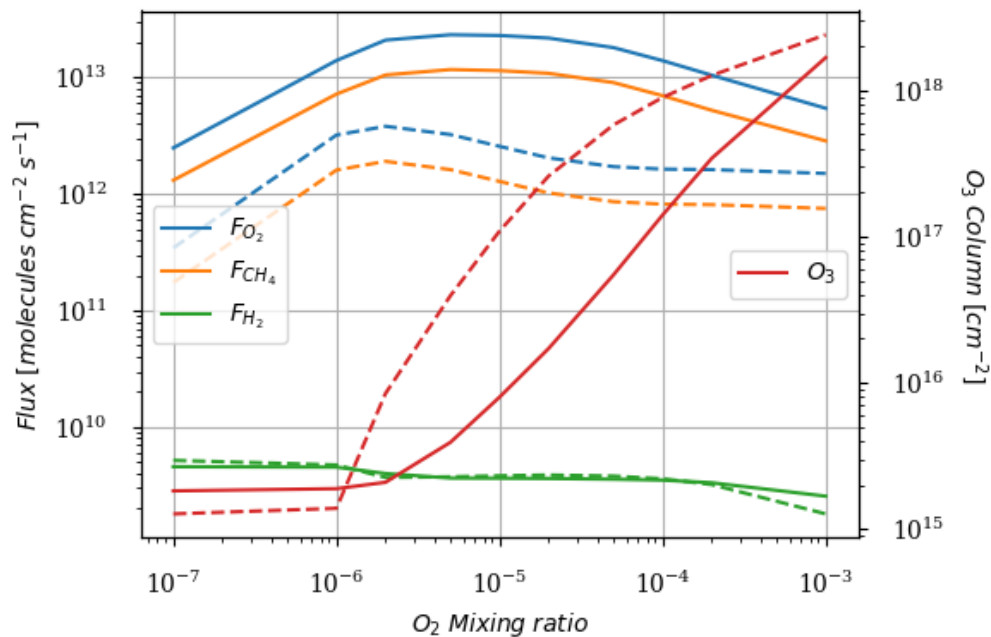


FIGURE 4.16: Pertes atmosphériques d'oxygène (F_{O_2}) et de méthane (F_{CH_4}), échappement atmosphérique d'hydrogène (F_{H_2}) et densité de colonne de O_3 en fonction de l'abondance d'oxygène en surface. Modèle 1D pour une température de surface de 284 K (plein) et 220 K (pointillé).

L'équilibre chimique dû à la diminution de température est plus largement impacté. La Figure 4.16 montre une augmentation de la densité de colonne d'ozone. Le profil d'ozone Figure 4.18 met en évidence l'augmentation troposphérique de l'abondance d'ozone provenant de l'évolution troposphérique

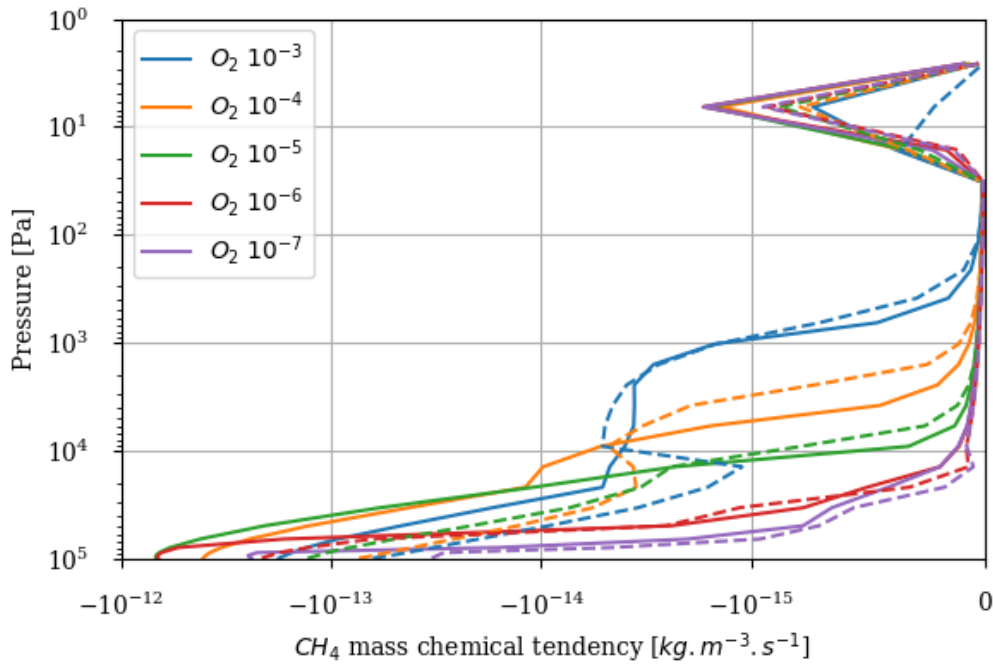


FIGURE 4.17: Profils des pertes chimiques du méthane pour différentes abondances d'oxygène à la surface et pour une abondance de méthane de 10^{-4} . Modèle 1D pour une température de surface de 284 K (plein) et 220 K (pointillé).

de la température. La diminution de la vapeur d'eau, source de OH, réduit l'efficacité de l'oxydation du méthane, ce qui permet d'avoir à disposition davantage d'oxygène pour établir l'équilibre de l'ozone. Au contraire, la production de CO est réduite. C'est un intermédiaire de l'oxydation du méthane, formé grâce à l'oxydation progressive du méthane, dont on identifie le chemin réactionnel :



comme nouveau puits de CO. On observe cette corrélation Figure 4.18. Ce nouvel équilibre réduit également l'efficacité de l'oxydation du méthane.

Au final, les conséquences d'une glaciation, et d'autant plus d'une glaciation globale, sont significatives sur l'équilibre atmosphérique et par conséquent l'oxydation du méthane. Déclenchée au moment opportun, une glaciation peut accélérer le processus d'oxygénation, car elle permet d'accumuler l'oxygène et le méthane plus facilement dans l'atmosphère en réduisant leurs pertes. La diminution de l'oxydation du méthane par une glaciation globale s'approche d'un facteur 0.5 à 0.1. L'occurrence simultanée de l'oxygénation de l'atmosphère et des glaciations Huroniennes il y a environ 2,4 milliards d'années peut entraîner une synergie des deux processus vis-à-vis de l'évolution de l'oxygène et du méthane au cours de cette période. C'est ce que l'on va étudier dans la section suivante.

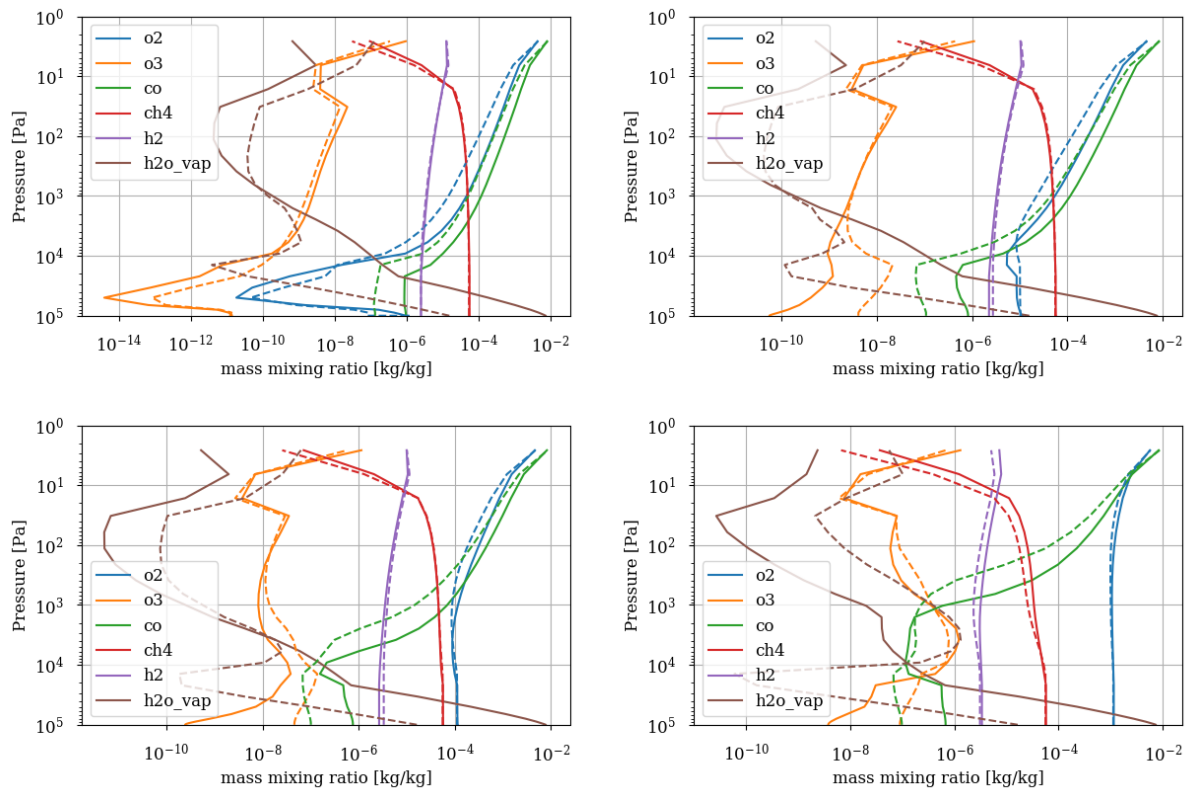


FIGURE 4.18: Profils atmosphériques. Modèle 1D pour une température de surface de 280 K (plein) et 220 K (pointillé). Surface: $CH_4 = 10^{-4}$ et $O_2 = 10^{-6}$ (haut gauche). Surface: $CH_4 = 10^{-4}$ et $O_2 = 10^{-5}$ (haut droite). Surface: $CH_4 = 10^{-4}$ et $O_2 = 10^{-4}$ (bas gauche). Surface: $CH_4 = 10^{-4}$ et $O_2 = 10^{-3}$ (bas droite).

4.7 Évolution temporelle et conséquence du modèle atmosphérique

La section 4.2 établit le modèle complet de biosphère pour décrire les états d'équilibre qui régissent l'abondance d'oxygène et de méthane dans l'atmosphère (section 4.3) mais également l'évolution temporelle de ces quantités. La section 4.4 établit une évolution temporelle du flux de réducteur permettant de calculer, à l'aide du modèle de biosphère, l'évolution temporelle de l'abondance d'oxygène et de méthane dans l'atmosphère. Enfin, la section 4.6 développe plus spécifiquement la contribution atmosphérique de modèle de biosphère à l'aide d'un modèle atmosphérique 1D et 3D (section 4.5), qui peut être comparé au modèle analytique de cette contribution établit par Goldblatt et al. (2006) (Figure 4.3).

On compare dans cette section la contribution atmosphérique établie par le modèle atmosphérique 1D (montrée équivalente au modèle 3D pour une abondance de méthane de 10^{-4} vmr) au modèle analytique établi par Goldblatt et al. (2006) (Figure 4.3). Ensuite, on observe les conséquences sur les états d'équilibre, pour enfin comparer les évolutions temporelles d'oxygène et de méthane.

4.7.1 Contribution atmosphérique

On superpose Figure 4.19, les pertes atmosphériques d'oxygène décrites par le modèle de Goldblatt et al. (2006) de la Figure 4.3 avec les pertes atmosphériques d'oxygène établies par le modèle

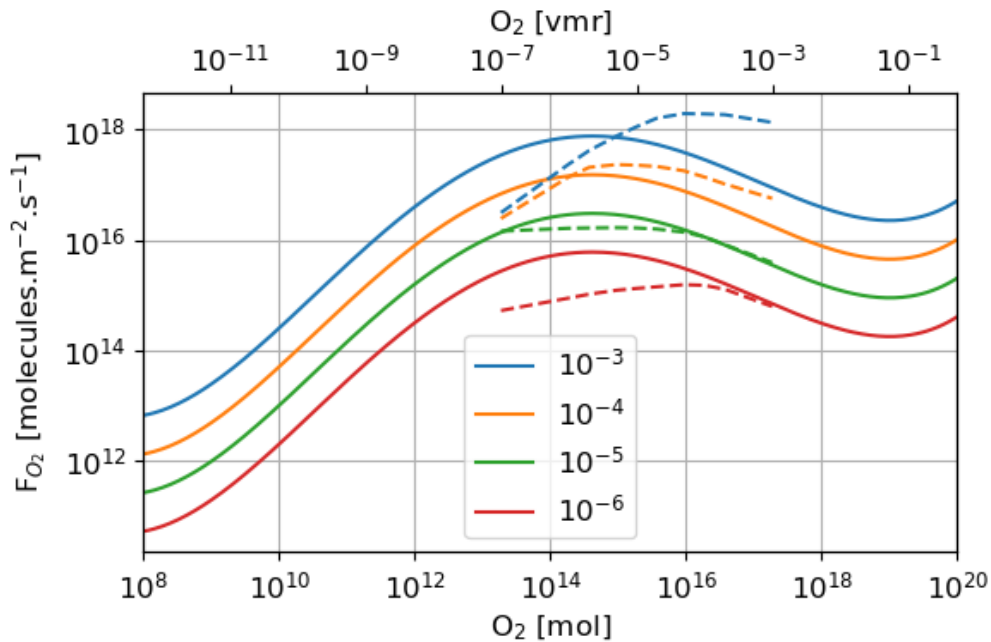


FIGURE 4.19: Modèle ((Goldblatt et al. 2006)) de la perte d'oxygène par oxydation photochimique du méthane dans l'atmosphère en fonction de l'abondance en oxygène et pour différentes abondance en méthane [vmr] (plein). Pertes d'oxygène par oxydation du méthane en fonction de l'abondance en oxygène à la surface et pour différentes abondances de méthane à la surface [vmr] établit grâce au modèle atmosphérique 1D (pointillé).

atmosphérique 1D de la Figure 4.8. On constate que le modèle analytique ne traduit pas parfaitement la dépendance des pertes en fonction de l'oxygène et du méthane. En particulier, la dépendance en méthane ne peut pas être traduite par une loi de puissance simple, telle que $[\text{CH}_4]^x$ pour le modèle analytique. Pour les abondances d'oxygène plus importantes ($> 10^{-4}$), la variation des pertes atmosphériques d'oxygène est d'autant plus importante que l'abondance de méthane est élevée. Alors que pour les abondances d'oxygène plus faible ($< 10^{-4}$) on observe le comportement inverse. Une asymptote semble également émerger pour les valeurs de méthane les plus élevées ($> 10^{-5}$) et les abondances d'oxygène les plus faibles. Ces résultats sont en accord avec les résultats du modèle atmosphérique 1D de Zahnle et al. (2006).

4.7.2 États d'équilibre

On calcule les nouveaux états d'équilibre associés aux résultats de la contribution atmosphérique obtenues à l'aide du modèle atmosphérique 1D par interpolation log-log des données. On compare, Figure 4.20, ces états d'équilibre avec ceux calculés à l'aide du modèle analytique. Lorsque le flux de réducteurs est élevé, la quantité de méthane est également élevée et l'asymptote observée pour la contribution atmosphérique (Figure 4.19) induit une faible sensibilité des positions d'équilibre de l'abondance d'oxygène en fonction du flux de réducteur. Les positions d'équilibre instables de l'abondance d'oxygène, pour les valeurs intermédiaires, sont situées sur une gamme du flux de réducteurs plus restreint, et donc sur une gamme d'abondance en méthane plus restreint puisqu'elle est directement proportionnelle au flux de réducteurs. De plus, le point d'instabilité à faible teneur en oxygène apparaît pour un flux de réducteur environ trois fois plus important en passant d'environ $1. \times 10^{10}$ à environ $3. \times 10^{10}$ mol

O_2 equiv. yr^{-1} . Autour du point d'instabilité, l'abondance d'oxygène est bien plus sensible qu'avec le modèle analytique.

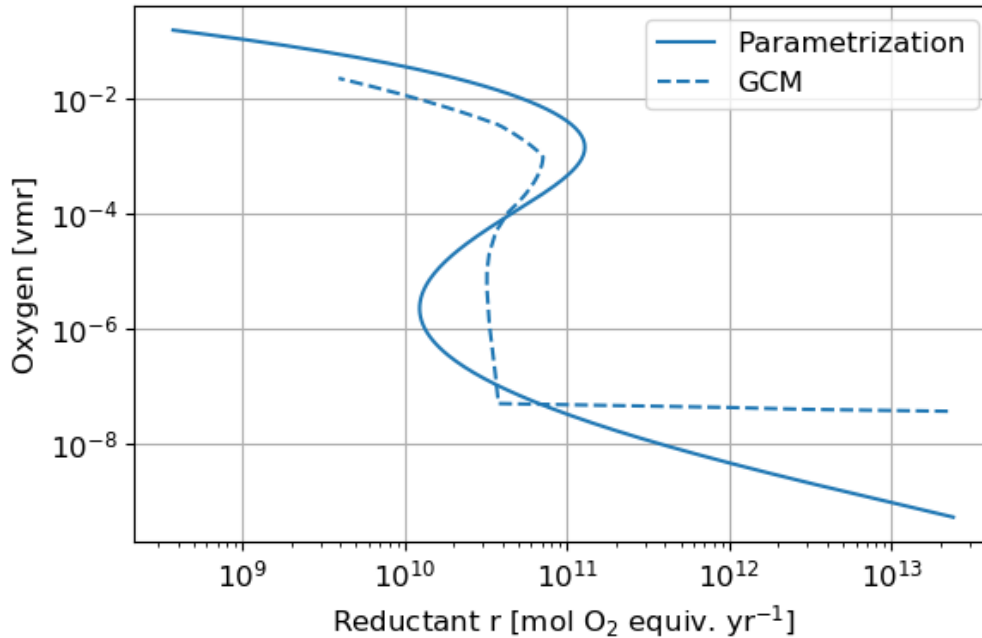


FIGURE 4.20: Courbes des valeurs à l'équilibre d'oxygène et de méthane pour le jeu de valeurs des paramètres définis Table 4.1 et en fonction du flux de réducteur r . Modèle analytique de Goldblatt et al. (2006) (plein) et interpolation des données du modèle atmosphérique 1D (pointillé) pour la contribution atmosphérique du modèle de biosphère.

4.7.3 Évolution temporelle

En utilisant le modèle d'équation complet de la biosphère (équation 4.11, 4.12 et 4.3) couplé avec l'évolution temporelle du flux de réducteur (voir Table 4.2 et formules 4.22, 4.23, 4.24 et 4.25), on calcule l'évolution temporelle de l'abondance d'oxygène et de méthane, voir Figure 4.21. Le flux de réducteur évolue des fortes vers les faibles valeurs, ce qui correspond aux positions d'équilibre d'une atmosphère pauvre vers une atmosphère riche en oxygène (et inversement pour le méthane). L'oxygénation rapide se produit au franchissement du point d'instabilité rencontré à faible abondance d'oxygène. On retrouve dans l'évolution temporelle les différences observées sur les courbes d'équilibre entre les deux modèles de contribution atmosphérique. La gamme restreinte du flux de réducteurs de la plage d'équilibre instable pour le modèle non analytique, se traduit par une plus faible variation de l'abondance de méthane au cours de l'oxygénation (en pointillés Figure 4.21). De plus, cette plage restreinte liée à une plus grande sensibilité de l'abondance d'oxygène en fonction du flux de réducteurs implique une oxygénation plus rapide. Enfin, la variation du point d'instabilité déclenchant l'oxygénation à une valeur plus importante de flux de réducteur se traduit par un déclenchement plus tôt de l'oxygénation.

Finalement, toutes ces différences quantitatives ne changent pas qualitativement la dynamique de l'oxygénation. C'est pourquoi l'étude de la sur-oxygénation est présentée en considérant le modèle analytique de Goldblatt et al. (2006) pour la contribution atmosphérique du modèle complet de biosphère.

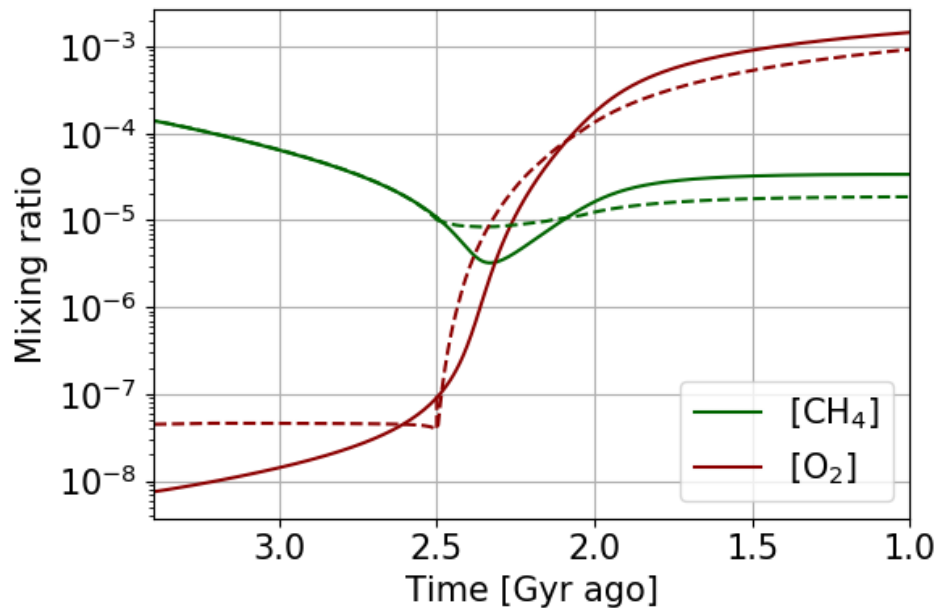


FIGURE 4.21: Évolution temporelle d'oxygène et de méthane incluant le modèle analytique de Goldblatt et al. (2006) (plein) et l'interpolation des données du modèle atmosphérique 1D (pointillé) pour la contribution atmosphérique du modèle de biosphère.

4.8 Sur-oxygénation

Au cours du processus d'oxygénation entre l'Archéen et le Protérozoïque, on observe une variation isotopique du carbone 13 de près de 15 ‰ (Lyons et al. 2014). Cet évènement est appelé l'évènement Lomagundi (Bachan and Kump 2015). Bien que la dynamique du processus d'oxygénation reste incertaine, cet évènement suggère une sur-oxygénation de l'atmosphère (voir Figure 4.22). D'autres preuves viennent appuyer ce phénomène, telles que l'évolution de la fraction $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates associés aux carbonates (Planavsky et al. 2012 ; Schröder et al. 2008) ou encore les fluctuations du degré d'enrichissement de l'uranium dans les schistes riches en matières organiques (Partin et al. 2013). Une augmentation de la productivité globale d'oxygène suivie d'une diminution semblerait justifier cette sur-oxygénation (Harada et al. 2015 ; Holland and Bekker 2012 ; Hodgskiss et al. 2019). Néanmoins, on a vu précédemment qu'un phénomène de glaciation globale peut diminuer significativement les pertes atmosphériques d'oxygène. Il n'est donc pas impossible que les glaciations Huroniennes aient pu également avoir un impact sur la sur-oxygénation de l'atmosphère au cours du processus d'oxygénation globale. Afin d'étudier la dynamique de la sur-oxygénation, on établit un ajustement du modèle dynamique pour prendre en compte des variations de la productivité d'oxygène et des pertes atmosphériques.

4.8.1 Ajustements du modèle dynamique

La production d'oxygène par la biosphère est définie principalement par le flux de productivité primaire N . Afin d'étudier sa variation relative au cours de l'oxygénation, on définit un facteur α_N qui représente l'hypothèse d'une augmentation suivie d'une diminution de productivité primaire au cours de l'oxygénation ($\alpha_N N$ où $\alpha_N \geq 1$). On peut prévoir qu'une telle variation va produire une quantité plus importante d'oxygène pendant une certaine période et se manifester sous la forme d'une sur-oxygénation temporaire.

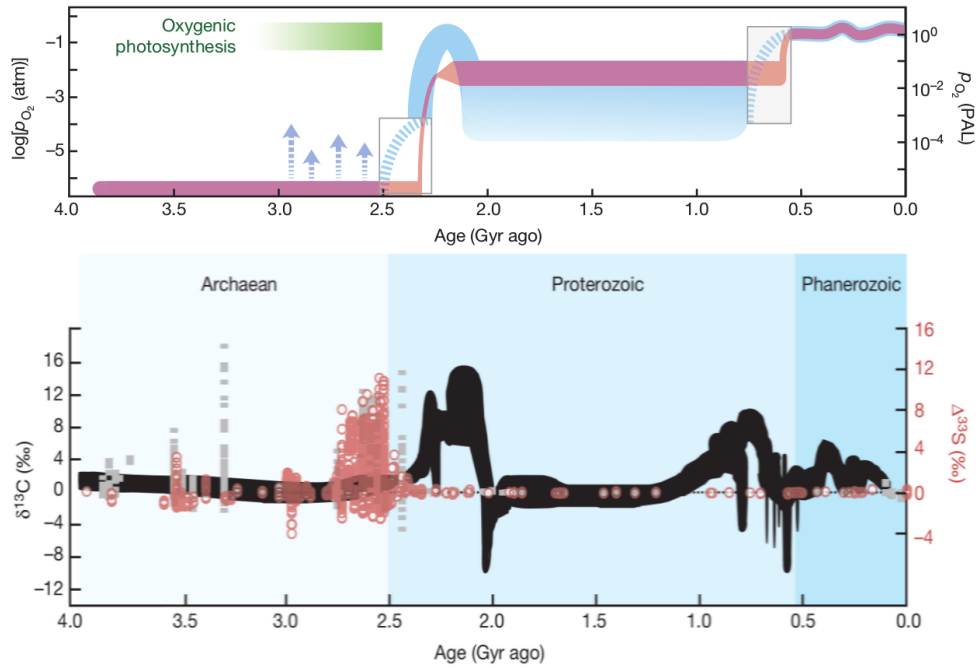


FIGURE 4.22: Aperçu de l'évolution atmosphérique d'oxygène au cours de l'Archéen et du Protérozoïque ainsi que du fractionnement isotopique du carbone et du soufre. Figures extraites de Lyons et al. (2014)

Les pertes atmosphériques sont définies par l'oxydation du méthane $\Psi_{O_2}[CH_4]^{0,7}$. Afin d'étudier sa variation relative au cours de l'oxygénation, on définit un facteur α_Ψ qui représente l'hypothèse d'une diminution suivie d'une augmentation des pertes suite à une glaciation ($\alpha_\Psi \Psi_{O_2}[CH_4]^{0,7}$ où $\alpha_\Psi \leq 1$). On peut prévoir qu'une telle variation va permettre d'accumuler de manière plus importante l'oxygène pendant la période glaciaire et se manifester sous la forme d'une sur-oxygénation temporaire.

On ajuste le modèle suivant :

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = \alpha_N \frac{1}{2} \Omega_{O_2} N + \frac{1}{2} \Omega_{O_2} r - s[CH_4] - \alpha_\Psi \frac{1}{2} \Psi_{O_2} [CH_4]^{0,7} - \frac{1}{2} \Omega_{O_2} (\beta(N+r) - wC) \quad (4.33)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \alpha_N \Omega_{O_2} N - (1 - \Omega_{O_2}) r - s[CH_4] - \alpha_\Psi \Psi_{O_2} [CH_4]^{0,7} - (1 - \Omega_{O_2}) (\beta(N+r) - wC) \quad (4.34)$$

$$\frac{dC}{dt} = \beta(N+r) - wC \quad (4.35)$$

On représente Figure 4.23 les états d'équilibre en fonction du flux de réducteur pour différentes valeurs des paramètres α_N et α_Ψ . Il est important de noter que l'impact des paramètres α_N et α_Ψ sur les états d'équilibre et l'évolution temporelle est inversement équivalent. On observe cette équivalence car N et $\Psi_{O_2}[CH_4]^{0,7}$ sont les deux contributions majoritaires des équations d'évolution. C'est pourquoi la variation d'une de ces deux contributions est équivalente à la variation inverse de l'autre contribution. Cependant, les conséquences sur l'évolution du carbone sont différentes, et on pourra distinguer les deux cas grâce à cette différence.

On utilisera la notation α_i pour désigner α_N et α_Ψ .

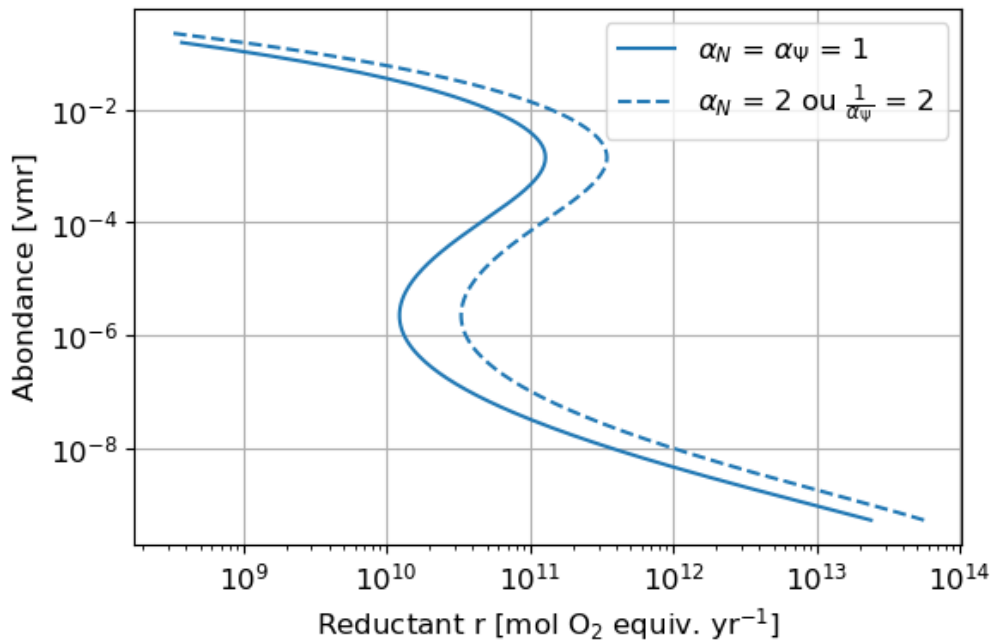


FIGURE 4.23: États d'équilibre de l'oxygène en fonction du flux de réducteur pour différentes valeurs des paramètres α_N et α_ψ .

4.8.2 Évolution temporelle

La taille et la forme de la sur-oxygénation sont incertaines, de même que les éventuelles variations des sources et pertes d'oxygènes au cours de ce processus. On définit alors de manière arbitraire un ajustement log-polynomial pour l'évolution temporelle des paramètres $\alpha_i = e^{(a(t-t_0)^{2p}+b)}$. Lorsqu'il n'y a pas d'écart au modèle initial les valeurs de α_i sont égales à 1. On déclenche la variation des paramètres α_i de manière cohérente avec les prédictions des précédentes études sur l'évolution de la productivité primaire et des périodes glaciaires.

Intensité de la sur-oxygénation

On établit une première évolution globale avec une variation sur 400 Millions d'années, en accord avec le temps estimé de la sur-oxygénation. La Figure 4.24 présente trois variations des paramètres α_i . Pour une valeur constante égale à 1, on retrouve l'évolution temporelle établie dans Claire et al. (2006). Cela permet de valider la mise en place des équations d'après les modèles de Goldblatt et al. (2006) et de Claire et al. (2006). Lors de la variation de α_N , on déclenche l'augmentation de ce paramètre au début de l'oxygénation pour atteindre une valeur maximum de 2 et 10. On peut s'attendre à une corrélation de l'activité accrue de la productivité primaire avec le déclenchement de l'oxygénation. Les résultats sont identiques lorsque l'on fait varier inversement α_ψ pour atteindre une valeur minimum de 0.5 et 0.1. Bien que le minimum de méthane au début de l'oxygénation puisse déclencher une glaciation par diminution de l'effet de serre, il n'est pas observé de période glaciaire sur 400 Millions d'années. Cette évolution globale semble donc davantage pertinente pour la variation de productivité primaire. Ces résultats mettent néanmoins en avant les conséquences équivalentes des deux phénomènes qui se traduisent par une sur-oxygénation de l'atmosphère. En fonction de l'intensité de la variation, on observera une sur-oxygénation plus ou moins importante.

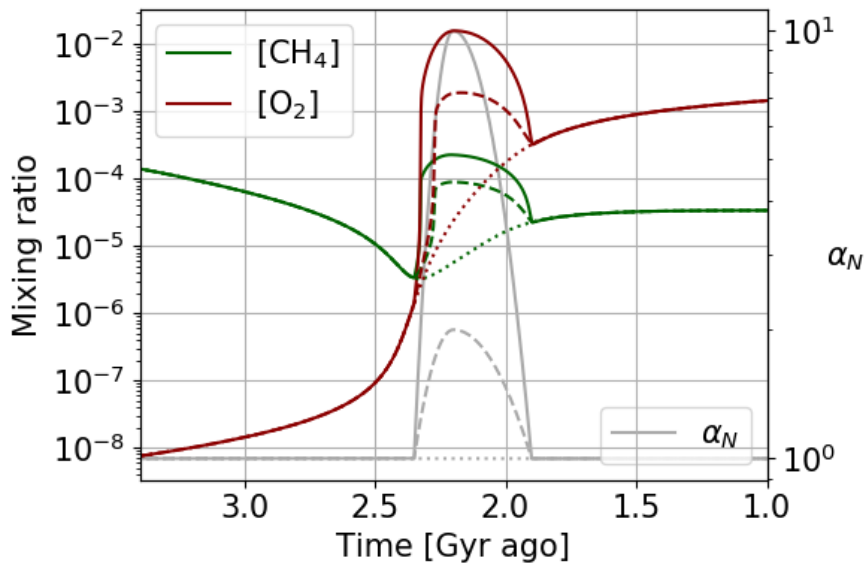


FIGURE 4.24: Évolution temporelle d'oxygène et de méthane pour trois ajustements du paramètre α_N avec des intensités différentes (résultats identiques pour $\alpha_\Psi = \frac{1}{\alpha_N}$).

Épisodes de sur-oxygénation

Les glaciations Huroniennes représentent plusieurs évènements glaciaires qui ont eu lieu au cours de l'oxygénation de l'atmosphère entre l'Archéen et le Protérozoïque. L'ajustement de la variation du paramètre α_Ψ sur 400 Millions d'années ne correspond donc pas à l'aspect épisodique de ces glaciations. Pour traduire l'impact de ces glaciations sur les pertes atmosphériques, on peut établir une variation épisodique sur des temps plus courts pendant la période d'oxygénation. La Figure 4.25 présente l'évolution temporelle de l'oxygène et du méthane suite à cet ajustement. On observe les sur-oxygénations ponctuelles liées aux variations de α_Ψ avec une tendance globale qui suit l'évolution temporelle du modèle initial où $\alpha_i = 1$. On note, lors de la sur-oxygénation, une augmentation de l'abondance en méthane. Cette augmentation de gaz à effet de serre peut déclencher le dégel de l'atmosphère. Lors du dégel, la température de surface augmente provoquant l'augmentation des pertes atmosphériques par oxydation du méthane. C'est pourquoi la quantité de méthane diminue à nouveau. Cette rétroaction négative, couplée au phénomène d'hystérésis entre l'état gelé et chaud de la surface, pourrait être un des facteurs clés pour expliquer le caractère cyclique des glaciations Huroniennes.

Variabilité de la sur-oxygénation

Les mesures isotopiques du carbone 13 (Lyons et al. 2014) suggèrent une sur-oxygénation qui s'étend sur environ 400 Millions d'années. La Figure 4.1 met en avant la courte durée des évènements glaciaires. On peut envisager une variation étendue de la productivité primaire couplée à des variations plus rapides des pertes atmosphériques. On représente Figure 4.26 l'évolution temporelle de l'oxygène et du méthane en couplant les deux modèles de variation précédents pour α_N et α_Ψ . On considère des variations maximum d'un facteur 2 et 0.5 respectivement. La sur-oxygénation est dominée par la tendance globale imposée par la variation de productivité primaire et modulée par les évènements glaciaires. Ce scénario est sûrement le plus probable concernant les rôles relatifs de la productivité primaire et des glaciations dans la sur-oxygénation. De plus, l'évolution du fractionnement isotopique du carbone, décrit par la suite section 4.8.3, est en faveur de ce scénario.

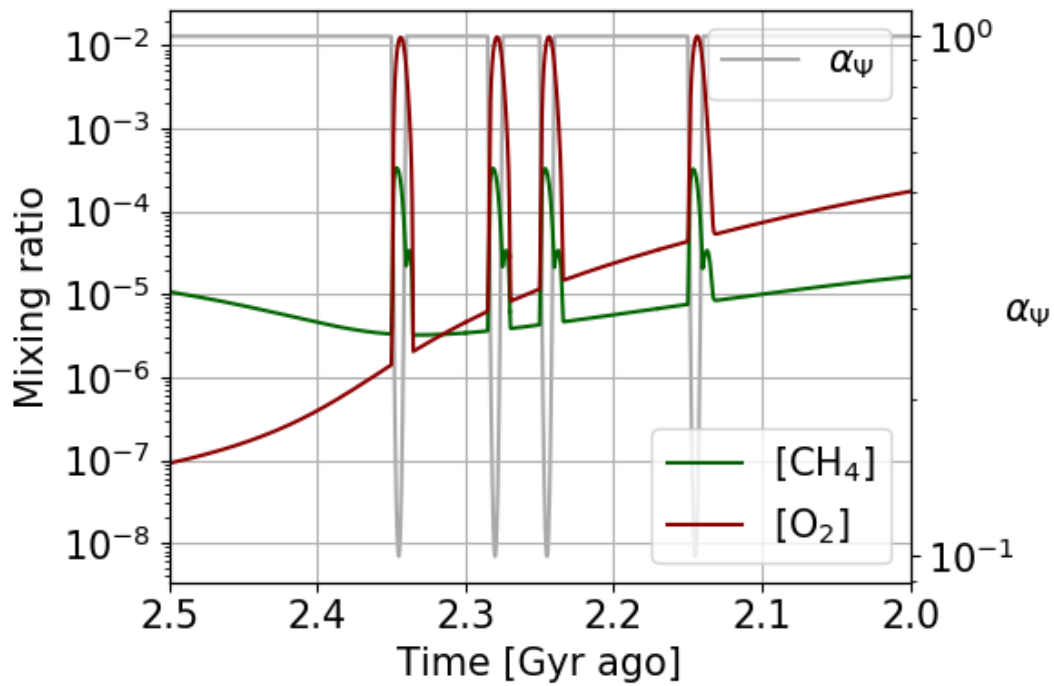


FIGURE 4.25: Évolution temporelle d'oxygène et de méthane pour un ajustement du paramètre α_ψ correspondant à des glaciations multiples.

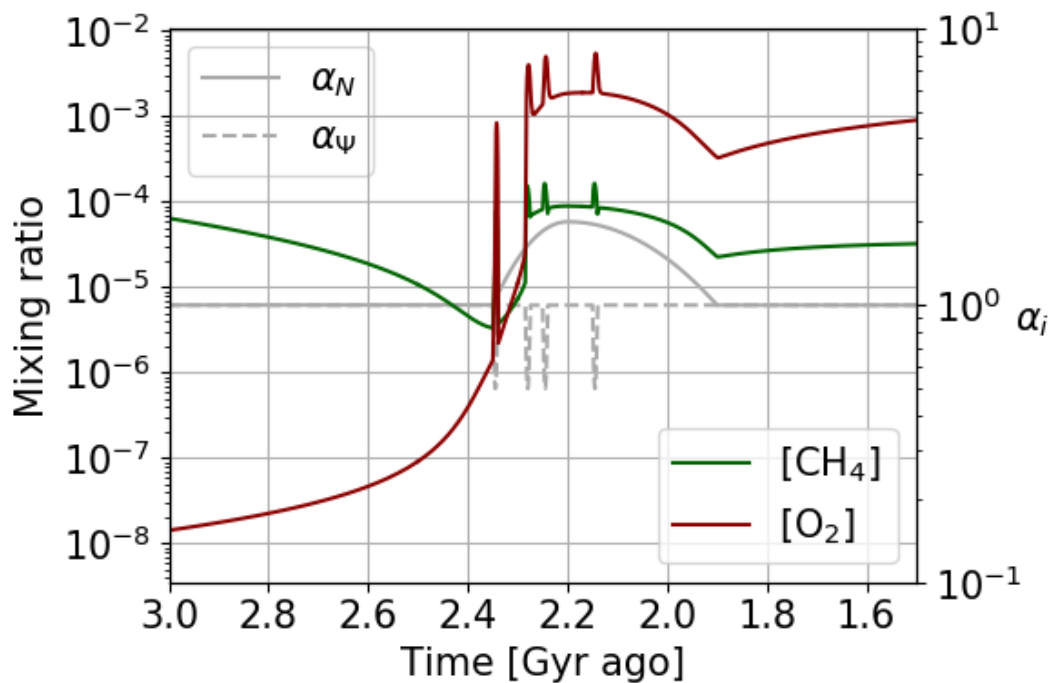


FIGURE 4.26: Évolution temporelle d'oxygène et de méthane pour un ajustement couplé des paramètres α_N et α_ψ .

Évolution du méthane

Pour l'ensemble des modèles reproduisant la sur-oxygénation, on observe une augmentation de l'abondance de méthane. Cette augmentation est directement corrélée à l'augmentation d'oxygène. Lorsque la productivité primaire augmente, cela contribue non seulement à la production d'oxygène biologique à la surface, mais aussi de méthane au travers de la production de matière organique (CH_2O) :



Lorsque les pertes atmosphériques diminuent, c'est non seulement l'oxygène qui peut s'accumuler plus facilement dans l'atmosphère, mais aussi le méthane. Car les pertes atmosphériques sont liées à l'oxydation du méthane qui consomme les molécules d'oxygène et de méthane :



Il est donc inévitable avec ce modèle de corréliser une sur-oxygénation à l'augmentation du méthane. Comme décrit précédemment, une telle évolution pourrait éventuellement permettre d'expliquer les cycles glaciaires. Le fractionnement isotopique du carbone dans les sédiments permet de montrer que l'oxygène se développe sous une atmosphère réductrice riche en méthane au cours de l'Archéen (Zerkle et al. 2012). Certaines fluctuations sont envisagées pour le rapport CH_4/CO_2 au cours de l'Archéen (Lowe and Tice 2004), bien que celles-ci restent faibles par rapport à l'augmentation de méthane produite par la sur-oxygénation. L'observation d'une telle augmentation de méthane n'est pas mise en évidence clairement aujourd'hui. Il est également difficile de déterminer plus précisément l'évolution de l'abondance de méthane au cours de cette période. De plus, bien que le modèle biologique établi se traduise par une augmentation de méthane au cours de la sur-oxygénation, il serait possible d'envisager une variation biologique avec une rétroaction négative sur la production de méthane. Une atmosphère riche en oxygène est un poison pour les populations de méthanogènes, ce qui pourrait provoquer une diminution de cette population et donc de l'efficacité de la production de méthane par fermentation de la matière organique.

4.8.3 Fractionnement isotopique du carbone

La présence de différents isotopes d'un atome peut être influencée par l'activité de la biosphère. La différence de masse de ces isotopes leur permet d'être sélectionnés de manière préférentielle dans certains mécanismes, on observe alors une variation des rapports isotopiques. En particulier, les isotopes du carbone sont essentiels pour obtenir des informations sur des temps géologiques par détermination des rapports isotopiques dans les sédiments âgés de plusieurs millions à milliards d'années.

L'anomalie positive du rapport isotopique du carbone ^{13}C des carbonates (Lyons et al. 2014) au cours de l'oxygénation, appelée événement Lomagundi, est liée à une activité accrue de l'enfouissement du carbone. Cela suggère une oxygénation importante de l'atmosphère, probablement liée à une sur-oxygénation. Pour évaluer la variation de ce rapport isotopique en fonction du cycle du carbone dans la biosphère, Goldblatt et al. (2006) propose un modèle qui se base sur la fraction de CO_2 volcanique enfouis f et sur les rapports isotopiques du carbone ^{13}C pour les carbonates δ_{carb} , le CO_2 volcanique δ_i et le carbone organique δ_{org} :

$$f = \frac{\delta_{carb} - \delta_i}{\delta_{carb} - \delta_{org}} \quad (4.38)$$

La fraction de CO₂ volcanique enfouis peut être décrite par le modèle de biosphère établi selon la fraction C de carbone enfoui où $C \sim \frac{\beta}{w}(N+r)$. On établit l'approximation que $f \propto (N+r)$. Goldblatt et al. (2006) définit l'état initial au cours de l'Archéen avec $\delta_{carb} = 0 \text{ ‰}$, $\delta_i = -6 \text{ ‰}$ et $\delta_{org} = -30 \text{ ‰}$ donnant $f = 0,2$. On détermine avec cet état initial la relation de proportionnalité entre f et $(N+r)$, puis on évalue l'évolution du fractionnement isotopique des carbonates δ_{carb} au cours de l'évolution temporelle de l'abondance d'oxygène et de méthane grâce à la formule :

$$\delta_{carb} = \frac{\delta_i - f \times \delta_{org}}{1 - f} \quad (4.39)$$

On observe cette évolution Figure 4.27 pour les deux modèles d'évolution des paramètres α_i inversement équivalent avec un maximum de α_N à 2 et un minimum de α_ψ à 0,5 (voir Figure 4.24). De par la définition de δ_{carb} la sur-oxygénation provoquée par une glaciation (α_ψ) ne modifie pas significativement le rapport isotopique du carbone 13 des carbonates contrairement à l'augmentation de la productivité primaire. L'augmentation de 10 ‰ est cohérente avec les observations de la variation du rapport isotopique présentée par Lyons et al. (2014).

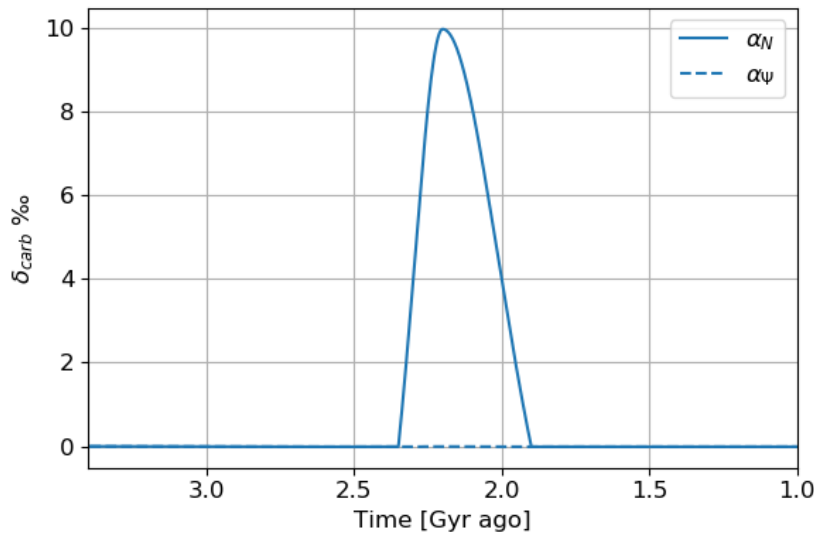


FIGURE 4.27: Évolution temporelle du rapport isotopique du carbone 13 des carbonates pour un ajustement du paramètre α_N ou α_ψ avec une variation maximale de 2 et minimale de 0,5 selon le modèle décrit Figure 4.24

Ce lien entre la productivité primaire et le rapport isotopique des carbonates est également mis en avant par Cadeau et al. (2020). Il favorise l'explication de la sur-oxygénation par des procédés biologiques plutôt qu'atmosphériques. Néanmoins, l'impact des glaciations sur les pertes atmosphériques montre que ces événements jouent également un rôle majeur dans la dynamique de l'oxygénation probablement à travers des fluctuations sur des échelles de temps plus courtes. Une des conséquences du modèle de sur-oxygénation est l'augmentation du méthane. Ce résultat n'est pas clairement établi pour l'instant par les observations, bien que Cadeau et al. (2020) suggère également que l'augmentation de productivité primaire accroîtrait également les émissions de méthane. La diversité des différents événements qui ont eu lieu au cours de la transition entre l'Archéen et le Protérozoïque a de toute évidence provoqué un bouleversement de l'atmosphère selon une dynamique très complexe.

4.9 Oxygénation autour d'une naine rouge

Le rôle de la photochimie dans l'oxydation du méthane est crucial. Le rayonnement stellaire dans le domaine UV est donc un paramètre déterminant. On observe différentes répartitions du spectre des étoiles entre les domaines UV, visible et IR. On peut s'attendre à des comportements différents des pertes atmosphériques pour une atmosphère archéenne en fonction de spectre de l'étoile. Les étoiles de type M, tel que TRAPPIST-1, présentent une balance spectrale entre l'UV et le visible en faveur de l'UV comparé au soleil. Autour d'une telle étoile, on peut s'attendre à une photochimie accrue. Si la photolyse des espèces est plus importante, on peut s'attendre à une oxydation du méthane plus efficace. Ce n'est pourtant pas ce que l'on observe (Figure 4.28).

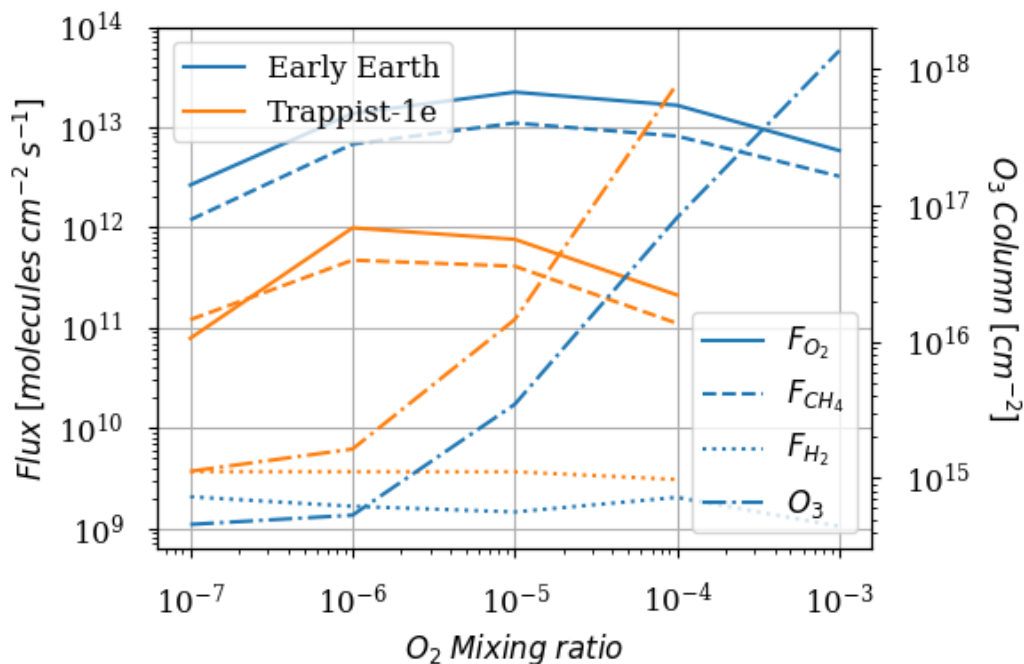


FIGURE 4.28: Pertes atmosphériques d'oxygène (F_{O_2}) et de méthane (F_{CH_4}), échappement atmosphérique d'hydrogène (F_{H_2}) et densité de colonne de O_3 en fonction de l'abondance d'oxygène en surface. Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D pour le cas terrestre (bleu) et la planète TRAPPIST-1e (orange).

En considérant une atmosphère archéenne sur la planète TRAPPIST-1e, on observe que les pertes atmosphériques par oxydation du méthane sont plus faibles que sur la Terre, ceci malgré l'augmentation du rayonnement UV en dessous de 200 nm. Gebauer et al. (2018) proposent une étude analogue autour de la naine-M AD Leo. Ils montrent que le rayonnement accru dans le domaine UV développe la photochimie plus haut dans l'atmosphère. En particulier, cela réduit la photochimie des espèces produisant les radicaux OH dans la troposphère, nécessaire à l'oxydation du méthane. On a constaté précédemment qu'une telle migration vers la stratosphère se traduit par une contribution plus faible à l'oxydation du méthane (Figure 4.29). Cela justifierait donc la diminution globale du flux d'oxydation du méthane autour des naines-M. La conséquence d'un tel résultat est qu'autour de ce type d'étoiles la production d'oxygène en surface nécessaire au déclenchement d'une oxygénation de l'atmosphère sera moins importante que sur Terre. Le développement d'atmosphère riche en oxygène est donc davantage propice autour des naines-M.

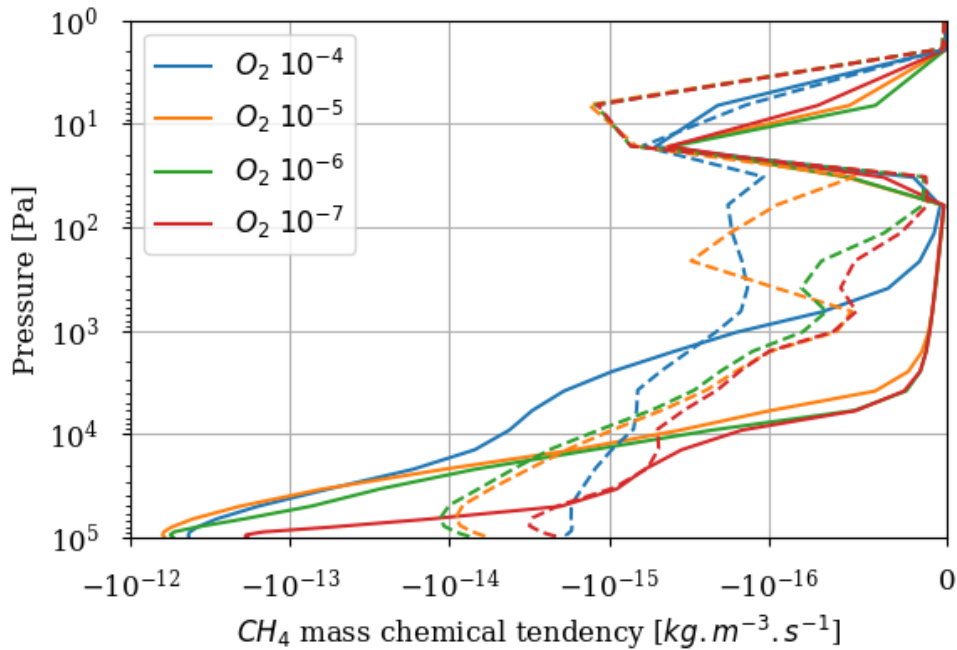


FIGURE 4.29: Profils des pertes chimiques du méthane pour différentes abondances d'oxygène à la surface et pour une abondance de méthane de 10^{-4} . Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D pour le cas terrestre (plein) et la planète TRAPPIST-1e (pointillé).

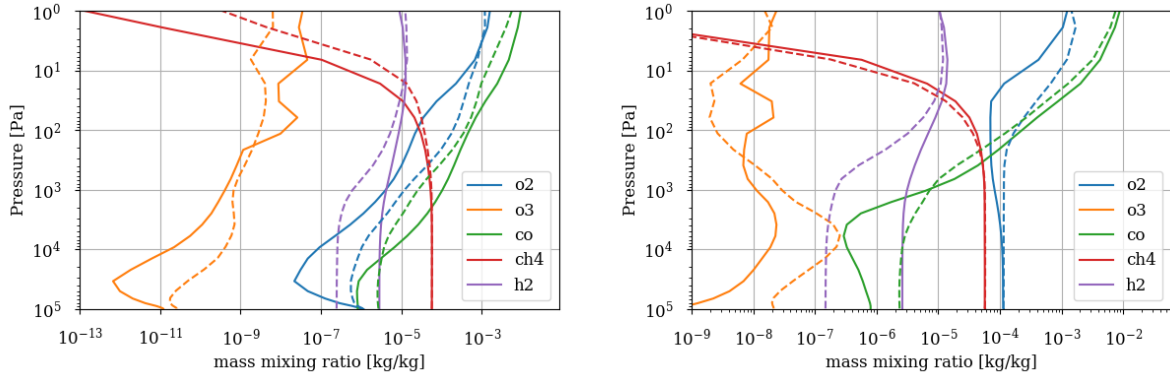


FIGURE 4.30: Profils atmosphériques. Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D pour le cas terrestre (plein) et la planète TRAPPIST-1e (pointillé). Surface: $\text{CH}_4 = 10^{-4}$ et $\text{O}_2 = 10^{-6}$ (gauche). Surface: $\text{CH}_4 = 10^{-4}$ et $\text{O}_2 = 10^{-4}$ (droite).

La distribution spectrale des naines-M apporte aussi une conséquence majeure sur l'équilibre de l'ozone. Comme développé en section 3, le rayonnement dans le proche UV et le visible est moins important sur la planète TRAPPIST-1e que sur Terre. La photolyse de l'ozone est par conséquent moins efficace contrairement à celle de l'oxygène, et la production d'ozone est accrue. La Figure 4.28 montre l'augmentation de la densité de colonne d'ozone dans le cas de TRAPPIST-1e et la Figure 4.30 l'évolution des profils atmosphériques. Le seuil d'ozone à partir duquel se manifeste l'instabilité atmosphérique de l'oxygène est transporté vers une abondance d'oxygène plus faible. La deuxième conséquence majeure est donc le déclenchement de l'oxygénation pour une quantité d'oxygène dans l'atmosphère plus

faible que sur Terre. Il est donc plus difficile de maintenir de faibles abondances en oxygène. Encore une fois, autour des naines-M, le développement d'atmosphère riche en oxygène est donc davantage propice. Néanmoins, cette conclusion est établie d'un point de vue atmosphérique. Elle doit être nuancée avec la considération de l'environnement spectral moins propice à la photosynthèse oxygénique. Sur Terre la photosynthèse s'établit dans les longueurs d'onde du visible. Elle sera donc moins efficace avec un rayonnement dans le proche infrarouge.

Ces résultats sont établis pour la première fois grâce à un modèle 3D et mettent en jeu des effets 3D supplémentaires par rapport au cas terrestre, notamment la dichotomie constante entre le côté jour et le côté nuit engendrée par la synchronisation de la planète. Des différences plus complexes dans l'ensemble des processus chimiques sont observées en fonction de l'abondance d'oxygène. Il y a un grand nombre de paramètres en jeu et une analyse plus approfondie est nécessaire. Ces résultats méritent donc un temps d'analyse supplémentaire, en particulier sur les différents équilibres chimiques en jeu dû à l'impact de la distribution spectrale côté jour et à l'absence de photochimie côté nuit.

Conclusion & Perspectives

Trois axes d'études ont été développés au cours de cette thèse :

- Le développement technique d'un module visant à inclure de manière flexible et générique la chimie et la photochimie au sein d'un modèle de climat global (GCM) 3D générique. Ceci, afin de pouvoir étudier la composition chimique d'atmosphères dans des conditions diverses et de moins en moins contraintes, ainsi que son impact sur l'ensemble de l'atmosphère.
- L'application de ce modèle au cas d'une planète terrestre synchrone autour d'une étoile naine rouge. Ceci, afin d'étudier l'impact de ce type de conditions sur la structure et la composition d'une atmosphère similaire à celle de la Terre actuelle, en particulier sur la couche d'ozone, ainsi que la possibilité d'observer ce type d'atmosphères tempérées avec le télescope spatial James Webb et d'en détecter des constituants.
- L'application de ce modèle au cas de la Terre archéenne et à l'étude de l'oxygénation de l'atmosphère terrestre. Ceci afin de comprendre comment un modèle 3D peut modifier les précédentes études, d'affiner notre compréhension de ce phénomène complexe et d'en explorer les liens avec les phénomènes de glaciation globale.

Modèle

Le GCM générique a été adapté afin de lire de manière flexible différentes listes de réactions chimiques et leurs coefficients cinétiques associés chimiques ainsi que les données photochimiques nécessaires (sections efficaces de photolyse, rapports de branchements associés) ou les tables de taux de photolyses si elles ont été précalculées. Ce développement n'apporte pas une plus grande précision au modèle et ne modifie pas les précédents résultats. L'intérêt de ce développement est de pouvoir désormais utiliser efficacement les différentes bases de données réactionnelles avec le GCM et de pouvoir modifier tout ou partie d'un réseau réactionnel selon l'atmosphère et l'étude menée. Pour un même réseau réactionnel, on a pu vérifier que ce développement ne modifie ni le résultat, ni le temps de calcul. Il est envisagé d'automatiser davantage la lecture du réseau en réduisant le nombre de fichiers d'entrée et les paramètres pour améliorer le confort de l'utilisateur.

Il a ensuite été montré que l'utilisation des tables de taux de photolyses précalculées n'est adaptée que pour certains cas spécifiques. Ces tables ne sont envisageables que pour un nombre de dimensions réduit ce qui limite leur utilisation à des atmosphères dont les propriétés sont déjà largement connues. Par exemple, pour la Terre actuelle nous avons montré que les tables doivent être précalculées en pré-supposant le profil vertical moyen de l'ozone, ce qui n'est pas envisageable dans le cas général. L'utilisation de tables précalculée en supposant un profil vertical isotherme et d'abondance constante donne

des résultats trop approximatifs. Dans le but d'étudier des atmosphères sur lesquelles nous n'avons pas de contraintes a priori, il a été nécessaire d'intégrer le calcul de ces taux de photolyses au sein du GCM. Le modèle peut désormais traiter la photochimie de manière générique. Ce développement a été validé sur le cas terrestre en comparant les résultats de l'utilisation de tables précalculées adaptés et du calcul dans le GCM.

Le calcul du transfert UV et des taux de photolyse n'inclut, pour l'instant, pas les nuages mais c'est une amélioration tout à fait faisable en utilisant les distributions de particules calculées dans le GCM alors que cela n'est pas envisageable avec des taux de photolyses précalculés. Pour les applications de cette thèse, l'effet des nuages sur la photochimie est toutefois estimé négligeable.

La résolution spectrale utilisée dans le calcul des taux de photolyses peut être fixée à une valeur élevée si l'utilisateur veut modéliser de façon générique l'atmosphère de son choix sans chercher à optimiser le temps de calcul, mais elle peut également être simplement adaptée aux sections efficaces des espèces présentes pour rendre le code plus rapide. Cette optimisation peut faire l'objet à l'avenir d'un traitement automatique, au sein du modèle ou à l'aide d'un programme externe, pour s'adapter aux différentes conditions d'irradiation et de composition atmosphérique.

Le chauffage photochimique a été ajouté au GCM avec en première approximation un chauffage entièrement local assimilé à l'absorption du flux lumineux photodissociant. Ce chauffage peut être traité soit via des taux de photolyses tabulés précalculés dans certains cas particuliers mais plus généralement grâce au nouveau code de transfert UV inclus dans le GCM (module *Photochimique*). Un calcul de transfert radiatif et de taux de chauffage étant déjà réalisé dans le module *Physique* du GCM il a fallu coordonner de façon cohérente ces deux calculs pour éviter les redondances ou les lacunes. Deux solutions sont proposées : la première - la plus approximative - consiste en une renormalisation des flux intégrés reçus par la Terre et traités par les modules *Photochimique* et *Physique*. Cette solution est destinée à conserver globalement l'énergie radiative mais elle est contraignante du fait que cette renormalisation ne peut être connue a priori et nécessite donc un ajustement en cours de simulation. Pour y remédier, une autre solution consiste à traiter entièrement le chauffage photochimique dans le module *Physique* sans faire intervenir le module *Photochimique*. Mais l'utilisation de tables de k-coefficients pour le transfert radiatif soulève les mêmes problématiques que les tables de taux de photolyses et de leur taux de chauffage : la multiplication d'espèces absorbantes avec des teneurs relatives variables implique un nombre de dimensions trop grand pour générer des coefficients pour chaque mélange, température et pression. Pour rendre ce calcul générique, le mélange des k-coefficients dans le GCM a été développé, ne nécessitant que des tables Pression partielle - Pression totale - Température pour chaque absorbant. Malgré les différentes optimisations de ce mélange, le temps de calcul est 2 à 3 fois plus long, contrairement à l'option 1 n'induisant qu'une augmentation de 20% du temps de calcul. L'ensemble de ces développements a pu être validé sur le cas terrestre par comparaison des profils de température et d'ozone avec des profils de référence terrestre (Brasseur and Solomon 2005 ; Chandra et al. 1990). Il a également été montré que l'utilisation du mélange des k-coefficients n'apporte finalement des variations inférieures à 2% par rapport à l'approximation plus grossière de la renormalisation des flux incidents. Une utilisation avisée est pour l'instant conseillée pour le mélange des k-coefficients qui peuvent accroître considérablement le temps de calcul du modèle 3D.

L'ensemble des développements apportés a été testé sur une atmosphère tempérée. Le modèle qui se veut générique doit aussi être compatible avec des atmosphères plus chaudes. Lorsque la température augmente, il faut adapter les réseaux de réactions pour considérer les réactions exothermiques et endothermiques. Le travail récent de Roméo Veille en collaboration avec Benjamin Charnay et Oliviat Venot a pour but de poursuivre les développements apportés au cours de cette thèse afin d'adapter le module

Photochimique et de valider son utilisation pour des Neptune chauds grâce au réseau de [Venot et al. \(2019a\)](#) et [Venot et al. \(2019b\)](#). Dans ces conditions de température plus élevée, le transport de chaleur par les réactions exothermiques et endothermiques couplées à la circulation peut devenir significatif. Il faut alors envisager d'introduire dans le module *Photochimique* ces contributions, qui nécessiteront un réajustement du chauffage photochimique actuellement local.

Exoplanète

Nous avons étudié comment la structure, la composition et les observables d'une atmosphère similaire à celle de la Terre actuelle était affectée en étant soumise aux conditions d'irradiation et de rotation synchrone rencontrées autour d'une naine rouge (TRAPPIST-1). Nous avons considéré une planète couverte d'océan pour ne pas avoir à considérer différentes positions du point substellaire. Les effets de l'obliquité nulle, de la synchronisation, de la vitesse de rotation et de la distribution spectrale de l'étoile sur la photochimie - en particulier de l'ozone - ont été discutés. La distribution de l'ozone sur Terre se caractérise principalement par une couche plus abondante autour de 30 km d'altitude, une variabilité saisonnière aux pôles et une variabilité jour/nuit vers 60 km d'altitude. L'absence d'obliquité fait bien sûr disparaître toute variation saisonnière, bien qu'en moyenne sur une année le profil vertical d'ozone reste identique au profil moyen terrestre. La synchronisation de la planète a des conséquences majeures sur le climat avec une dichotomie jour-nuit : un océan liquide est présent du côté jour et un océan gelé du côté nuit. Néanmoins, avec une vitesse de rotation proche de celle de la Terre, l'ozone est aussi homogène horizontalement que dans les conditions terrestres et ceci malgré l'absence permanente de production photochimique sur un hémisphère entier de la planète. Le transport est moins efficace pour une rotation plus lente et on observe des variations jour/nuit à des altitudes plus basses où le temps caractéristique du transport devient négligeable devant le temps caractéristique chimique. C'est pourquoi avec une planète synchrone à faible rotation les variations jour/nuit observées vers 60 km d'altitude descendent jusqu'à 30 km d'altitude. La couche d'ozone est alors significativement moins abondante du côté nuit par rapport au côté jour, où les photolyses sont à l'origine de la production d'ozone. Finalement, avec une irradiation terrestre, la couche d'ozone dans les conditions d'obliquité et de rotation de la planète TRAPPIST-1e présente relativement peu de variation par rapport à la Terre. Cependant, l'irradiation reçue par la planète TRAPPIST-1e apporte des variations importantes de la couche d'ozone. La distribution spectrale de TRAPPIST-1 est très différente de celle du Soleil avec beaucoup plus d'UV lointain et donc globalement plus de photolyses, sauf pour O₃ qui est dissocié dans le proche UV, domaine quant à lui très atténué par rapport au Soleil. La production d'ozone est renforcée au contraire de sa destruction, ce qui établit un équilibre photochimique avec une couche d'ozone 10 fois plus abondante et situé autour de 60 km, contrairement aux précédentes études de [Chen et al. \(2018\)](#) et [Yates et al. \(2020\)](#). La diminution des photolyses de l'ozone par rapport au cas terrestre entraîne également la réduction du chauffage stratosphérique. La température stratosphérique est fortement diminuée avec jusqu'à 80 K d'écart. On en conclut que cette distribution spectrale est favorable à l'accumulation d'ozone dans l'atmosphère. C'est une nouvelle conclusion optimiste pour la détection d'ozone sur des planètes de type terrestre.

Nous avons ensuite étudié l'observabilité d'une telle couche d'ozone dans le système de TRAPPIST-1 avec le prochain télescope spatial James Webb. L'utilisation d'un modèle de simulation 3D de spectres en transit (Pytmosph3r [Caldas et al. \(2019\)](#)) et d'un code d'inversion de données (TauREx [Al-Refaie et al. \(2019\)](#)) a permis de souligner l'utilisation possible d'un modèle 1D pour l'inversion, ce qui n'est plus le cas pour des atmosphères plus chaudes ([Pluriel et al. 2020](#)). Néanmoins, les codes d'inversion actuels comme TauREX font souvent l'hypothèse d'une composition chimique constante

avec l'altitude, ce qui génère des biais dans l'inférence des abondances de vapeur d'eau et d'ozone, deux espèces à l'abondance très variable avec l'altitude. De manière générale, les espèces traces produites par photochimie et sujette à la condensation présentent d'importantes variations verticales. Lorsque de telles espèces possèdent des signatures observables, il est nécessaire d'utiliser des modèles d'inversion supposant plusieurs couches atmosphériques (Changeat et al. 2019) ou éventuellement un profil d'abondance vertical paramétré. Les résultats montrent une amélioration très conséquente (variation du facteur de Bayes d'environ 60) des modèles d'inversion à plusieurs couches malgré l'augmentation du nombre de paramètres à inférer. La signature de l'ozone dans sa bande la plus marquée entre 8 et 10 μm , présente un signal de 80 ppm. En générant un bruit réaliste lors d'une observation JWST grâce à l'outil PandExo (Batalha et al. 2017) nous avons obtenu une détection significative de l'ozone (facteur de Bayes > 5) à partir d'un cumul de 50 transits. Les résultats de Barstow and Irwin (2016) proposent une conclusion similaire du nombre de transit pour les planètes TRAPPIST-1b,c,d en considérant une quantité d'ozone terrestre (donc plus faible) et un bruit de photon sous-estimant le bruit totale calculé ici grâce à l'outil PandExo (Batalha et al. 2017). Nos résultats présentent donc une amélioration de la détection d'ozone. Cependant, la détection de l'ozone sur une exoplanète similaire à la Terre, telle que TRAPPIST-1e, reste encore un défi, et d'autres molécules ont des signatures importantes dans des bandes moins sensibles au bruit, telles que le CO_2 entre 4 et 5 μm , ce qui facilite leur détection. La détection de tels constituants atmosphériques, et donc d'une atmosphère pourrait dans un second temps motiver des observations plus soutenues pour rechercher la signature de l'ozone.

Grâce aux développements apportés au modèle, il est possible de ré-itérer aisément cette procédure pour caractériser l'évolution et l'observabilité de différentes atmosphères et signatures. Il s'agit de sélectionner l'ensemble des conditions atmosphériques et orbitales à étudier.

Terre archéenne

Nous avons étudié le climat et l'évolution chimique de l'atmosphère terrestre lors de son oxygénation il y a environ 2,4 milliards d'années, grâce au GCM photochimique. La bistabilité entre une atmosphère pauvre et riche en O_2 a été étudiée pour la première fois grâce à un modèle 3D. Les pertes photochimiques d'oxygène par oxydation du méthane qui contrôlent cette bistabilité sont étroitement liées à la chimie de l'ozone. Nous retrouvons en 3D le comportement déjà mis en évidence avec des modèles 1D. Néanmoins, sans affecter les contributions chimiques moyennes, le transport des espèces modifie leurs profils moyens et le transport de chaleur modifie les profils de température. Par conséquent, la mise en évidence d'une dépendance entre température de surface et consommation d'oxygène apporte un regain d'intérêt pour le modèle 3D dont le transport de chaleur est plus efficace dans la troposphère. O_2 est consommé principalement dans la troposphère et une variation de température à la surface se répercute dans la troposphère, créant ainsi un lien étroit entre la température de surface et les pertes de O_2 . Les résultats montrent qu'une diminution de la température de surface, réduit la quantité d'eau troposphérique et par conséquent les pertes d'oxygène catalysées par les radicaux OH issus de la dissociation de vapeur d'eau. Avec le modèle 1D cette tendance est plus importante qu'avec le modèle 3D. La mise en évidence de ce lien entre température de surface et pertes atmosphériques est essentielle pour comprendre les synergies entre l'oxygénation de l'atmosphère et les événements de glaciation globale qui se sont déroulés au cours de cette période (Harland 1964; Young et al. 2001; Hoffman et al. 2017; Chen et al. 2018). Grâce à ces nouvelles considérations sur les pertes atmosphériques, on montre qu'au cours d'une glaciation il est possible d'accumuler plus efficacement O_2 dans l'atmosphère, sans autre évolution de la biosphère. On établit un modèle d'évolution temporelle de l'abondance d'oxygène qui prend en compte cette nouvelle variation. On observe alors des phases de sur-oxygénation au cours des glacia-

tions multiples de l'Huronien. Entre deux glaciations l'abondance d'oxygène est plus faible et passe par un maximum lors d'une glaciation. La sur-oxygénation s'accompagne également d'une sur-abondance de méthane, bien que contrairement à la sur-oxygénation il n'y ait pas encore de preuve suffisante pour le justifier. Néanmoins, une telle variabilité du méthane peut se corrélérer à la variabilité des épisodes glaciaires. En prenant en compte l'effet de serre du méthane qui s'accumule au cours de la glaciation, cela permettrait de réchauffer suffisamment la surface pour déclencher la déglaciation.

Les résultats associés à la sur-abondance de méthane peuvent également montrer les limites du modèle biogéochimique établi. L'oxygénation de l'atmosphère est un poison pour les méthanogènes qui se sont développés initialement dans une atmosphère réductrice. Or, le modèle ne prend pas en compte la diminution de productivité des méthanogènes associée à l'augmentation de l'abondance d'oxygène dans l'atmosphère. Cette rétroaction négative sur l'abondance de méthane pourrait faire disparaître la sur-abondance de méthane lié à la sur-oxygénation. C'est un ajustement du modèle qui pourrait être réalisé dans l'avenir.

Les pertes d'oxygène, liées aux processus photochimiques au sein de l'atmosphère, ont également été déterminées en modifiant le spectre du soleil par celui de TRAPPIST-1a et en considérant plus généralement la Terre archéenne dans les conditions de TRAPPIST-1e. Les résultats suggèrent que la production plus importante d'ozone autour de cette étoile permet un emballement de l'accumulation de O₂ pour un flux de production de O₂ plus faible et une teneur moindre en O₂ dans l'atmosphère. C'est-à-dire qu'autour d'une telle étoile, il est plus aisé de basculer vers une atmosphère oxygénée. C'est cohérent avec les résultats récents de l'évolution temporelle d'oxygène réalisée par [Gebauer et al. \(2018\)](#) autour de la naine rouge AD Leo à l'aide d'un modèle atmosphérique 1D. Néanmoins, les résultats obtenus au cours de cette thèse n'ont pas encore été suffisamment analysés pour extraire les conséquences du modèle 3D. Il faudra approfondir ce travail sur l'influence du type spectral sur cette bistabilité chimique.

Table des figures

1.1	Rapport de branchement pour la photolyse de l'ozone. Recommandation Burkholder et al. (2015).	19
1.2	Section efficace de la photolyse de l'ozone. Recommandation Burkholder et al. (2015).	20
1.3	Sections efficaces de différentes espèces composant l'atmosphère terrestre (référence annexe A).	21
1.4	Loi de Planck.	23
1.5	Section efficace de l'ozone dans l'infrarouge. Lissage des fines bandes d'absorption pour plus de clarté.	23
1.6	Fonction de phase de la diffusion Rayleigh et de la diffusion de Mie pour un indice de réfraction de l'eau réelle 1,33 à 20°C et 589 nm ainsi que différentes tailles de particule. Rétro-diffusion à 180°.	24
2.1	Schéma bilan de la structure du GCM, détails section 2.2. Les développements apportés au modèle sont soulignés en rouge.	30
2.2	Schéma bilan du cycle de Chapman (Jacob 1999). Il y a un équilibre rapide entre O et O ₃ selon les réactions (2.6) et (2.7). Les réactions d'initiation à partir de O ₂ (2.5) et de terminaison vers O ₂ (2.8) sont plus lente.	35
2.3	Schéma bilan de l'équilibre des oxydes d'azote dans la stratosphère (Jacob 1999).	37
2.4	Taux de chauffage de la photolyse de O ₃ par unité de longueur d'onde pour un angle zénithal de 60° et un profil d'ozone terrestre avec une densité de colonne d'ozone de 300 DU.	39
2.5	Spectres stellaires pour la Terre actuelle à 1 AU il y a 0.0 Ga d'après Claire et al. (2012).	41
2.6	Profils de température et d'ozone en entrée du modèle TUV pour le calcul des tables de taux de photolyse et chauffage. Le profil d'abondance constante est normalisée à une densité de colonne d'ozone de 300 DU. Valeurs issues du modèle US Standard Atmosphere, 1976, à 45N, moyenne annuelle.	41
2.7	Table des taux de photolyse de O ₃ pour un angle zénithal de 60°. Profile d'ozone terrestre (plein) et constant (pointillés).	42
2.8	Table des taux de chauffage de la photolyse de O ₃ pour un angle zénithal de 60°. Profils d'ozone terrestre (plein) et constant (pointillés).	43
2.9	Profil d'ozone des simulations terrestres 1D utilisant les tables précalculées avec TUV (nomenclature Table 2.5). Tables avec profils d'ozone terrestre (plein) et constant (pointillés). La référence pour la Terre actuelle est issue de Brasseur and Solomon (2005).	44

2.10	Profils de température des simulations terrestres 1D utilisant les tables précalculées avec TUV (nomenclature Table 2.5). Table avec profils d’ozone terrestre (plein) et constant (pointillés). La référence pour la Terre actuelle est issue de Chandra et al. (1990)	44
2.11	Profils de température et d’ozone des simulations terrestres 1D utilisant les tables précalculées avec TUV (E2) et le calcul in situ (E3) (nomenclature Table 2.5). La référence pour la Terre actuelle est issue de Brasseur and Solomon (2005) pour l’ozone et Chandra et al. (1990) pour la température.	46
2.12	Radiation stellaire absorbée par les photolyses pour les différentes simulations terrestres.	48
2.13	Profil de température et d’ozone des simulations terrestres 1D utilisant les tables de k-coefficients en absorption (VI) sans O ₃ (E3), avec un profile de O ₃ terrestre (E4) et avec un mélange in situ du profile de O ₃ (E5) (nomenclature Table 2.5). La référence pour la Terre actuelle est issu de Brasseur and Solomon (2005) pour l’ozone et Chandra et al. (1990) pour la température.	49
2.14	Profil de température et d’ozone des simulations terrestres 1D utilisant les tables de k-coefficients en émission (IR) sans O ₃ (E3), avec un profile de O ₃ terrestre (E6) et avec un mélange in situ du profile de O ₃ (E7) (nomenclature Table 2.5). La référence pour la Terre actuelle est issu de Brasseur and Solomon (2005) pour l’ozone et Chandra et al. (1990) pour la température.	50
2.15	Profil de température et d’ozone des simulations terrestres 1D utilisant les tables de k-coefficients sans O ₃ (E3), avec un profile de O ₃ terrestre (E8) et avec un mélange in situ du profile de O ₃ (E9) (nomenclature Table 2.5). La référence pour la Terre actuelle est issu de Brasseur and Solomon (2005) pour l’ozone et Chandra et al. (1990) pour la température.	51
2.16	Profil de température et d’ozone moyen (moyenne spatiale et annuelle) des simulations terrestres 3D utilisant les tables de k-coefficients avec un mélange <i>in situ</i> du profil de O ₃ et le calcul des photolyses grâce aux tables pré-calculées (E10) ou au sein du modèle (E9) (nomenclature Table 2.5). La référence pour la Terre actuelle est issue de Brasseur and Solomon (2005) pour l’ozone et Chandra et al. (1990) pour la température.	51
3.1	Spectres stellaires de TRAPPIST-1e d’après Peacock et al. (2019) à 0,037 AU.	56
3.2	Profil de température des modèles T0 à T4 (nomenclature Table 3.4). Irradiation terrestre avec un océan global (T0), la gravité et le rayon de TRAPPIST-1e (T1), une obliquité nulle (T2), synchrone (T3) et la rotation de TRAPPIST-1e (T4). Profil moyen jour (pointillé), profil moyen nuit (point) et profil moyen total (plein).	59
3.3	Profil de température des modèles T4 à T6 (nomenclature Table 3.4). Irradiation terrestre avec un océan global (T0) et l’ensemble des paramètres de TRAPPIST-1e (T4). Irradiation de TRAPPIST-1e avec les paramètres de la Terre (T6) et les paramètres de TRAPPIST-1e (T5). Profil moyen jour (pointillé), profil moyen nuit (point) et profil moyen total (plein).	60
3.4	Couverture glaciaire pour le modèle de TRAPPIST-1e T5 (gauche) et de Terre océan soumis au rayonnement de TRAPPIST-1e T6 (droite).	61
3.5	Profil d’ozone des modèles T0 à T4 (nomenclature Table 3.4). Irradiation terrestre avec un océan global (T0), la gravité et le rayon de TRAPPIST-1e (T1), une obliquité nulle (T2), synchrone (T3) et la rotation de TRAPPIST-1e (T4). Profil moyen jour (pointillé), profil moyen nuit (point) et profil moyen total (plein).	62

3.6	Profil d’ozone des modèles T4 à T6 (nomenclature Table 3.4). Irradiation terrestre avec un océan global (T0) et l’ensemble des paramètres de TRAPPIST-1e (T4). Irradiation de TRAPPIST-1e avec les paramètres de la Terre (T6) et les paramètres de TRAPPIST-1e (T5). Profil moyen jour (pointillé), profil moyen nuit (point) et profil moyen total (plein).	63
3.7	Profils d’ozone en fonction de la latitude et au point de longitude substellaire. Modèle T0 avec une Terre océan (nomenclature Table 3.4). Pôle sud à -90° et pôle nord à 90° . Solstice été sud (haut, gauche), équinoxe automne sud (haut, droite), solstice hiver sud (bas, gauche), équinoxe printemps sud (bas, droite).	64
3.8	Profils d’ozone en fonction de la latitude au point de longitude substellaire (gauche) et anti-substellaire (droite). Modèle T2 avec une obliquité nulle (nomenclature Table 3.4).	64
3.9	Profils d’ozone en fonction de la longitude (gauche) et en fonction de la latitude (droite) passant par le point substellaire. Modèle T3 avec une rotation synchrone lente (nomenclature Table 3.4).	65
3.10	Température de surface du modèle T5 de simulation de TRAPPIST-1e (nomenclature Table 3.4).	65
3.11	Profils de température en fonction de la longitude à une latitude de 60° pour les modèle T4 (gauche) et T5 (droite). Modèle TRAPPIST-1e sans obliquité, synchrone avec une rotation rapide et respectivement avec l’irradiation terrestre et l’irradiation de TRAPPIST-1e (nomenclature Table 3.4).	66
3.12	Densité de colonne d’ozone du modèle T5 de simulation de TRAPPIST-1e (nomenclature Table 3.4).	67
3.13	Profils d’ozone en fonction de la longitude à une latitude de 60° pour les modèle T4 (gauche) et T5 (droite). Modèle TRAPPIST-1e sans obliquité, synchrone avec une rotation rapide et respectivement avec l’irradiation terrestre (T4) et l’irradiation de TRAPPIST-1e (T5) (nomenclature Table 3.4).	67
3.14	Profils d’ozone en fonction de la latitude à une longitude de -90° (gauche) et 90° (droite) pour le modèle complet de TRAPPIST-1e (T5) (nomenclature Table 3.4).	68
3.15	Caractéristiques des instruments du JWST.	68
3.16	Spectres en transmission de TRAPPIST-1e (T5) en considérant différents absorbants.	69
3.17	Spectres inversés pour les différents modèles d’inversion décrits Table 3.5 en comparaison du spectre d’entrée (input) Figure 3.16	71
3.18	Figure 3.17 de 0,8 à $2 \mu\text{m}$.	71
3.19	Figure 3.17 de 4 à $10 \mu\text{m}$.	72
3.20	Profils inversés pour les différentes espèces pour le modèle d’inversion M1 (gauche) et M3 (droite) (trait plein avec incertitude issue du modèle d’inversion de données). En pointillé les profils moyens des différentes espèces issus de modèle atmosphérique de TRAPPIST-1e.	72
3.21	Spectre simulé de TRAPPIST-1e (Figure 3.16) avec ajout du bruit associé à l’instrument JWST (point bleu) à l’aide de PandExo (Batalha et al. 2017) pour 10 transits (haut gauche), 30 transits (haut droite), 50 transits (bas gauche) et 100 transits (bas droite). Superposition du spectre inversé par un modèle isotherme et aux profils constants (gris plein).	73

4.1	Aperçu de l'évolution atmosphérique au cours de l'Archéen et du Protérozoïque dans le contexte d'évolution biologique et des contraintes en température dans le contexte des épisodes glaciaires. Figure extraite de Catling and Zahnle (2020).	77
4.2	Schéma bilan des différentes contributions à l'équilibre de l'oxygène et du carbone.	81
4.3	Modèle ((Goldblatt et al. 2006)) de la perte d'oxygène par oxydation photochimique du méthane dans l'atmosphère en fonction de l'abondance en oxygène et pour différentes abondance en méthane [vmr].	84
4.4	Schémas équivalent de l'équilibre atmosphérique du modèle avec la surface.	85
4.5	Courbes des valeurs à l'équilibre d'oxygène et de méthane pour le jeu de valeurs des paramètres définis Table 4.1 et en fonction du flux de réducteur r	87
4.6	Évolution temporelle du flux de réducteurs $r = F_V + F_M + F_W - F_B$. Voir formules 4.22, 4.23, 4.24 et 4.25. Voir évolution de $[O_2]$ Figure 4.24 pour une valeur maximum de α_N égale à 10.	89
4.7	Spectres stellaires de la Terre Archéenne à 1 AU il y a 2.7 Ga d'après Claire et al. (2012).	91
4.8	Pertes d'oxygène par oxydation du méthane en fonction de l'abondance en oxygène à la surface et pour différentes abondances de méthane à la surface.	92
4.9	Pertes atmosphériques d'oxygène (F_{O_2}) et de méthane (F_{CH_4}), échappement atmosphérique d'hydrogène (F_{H_2}) et densité de colonne de O_3 en fonction de l'abondance d'oxygène en surface. Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D (plein) et modèle 1D (pointillé).	93
4.10	Profils atmosphériques. Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D (plein) et modèle 1D (pointillé). Surface : $CH_4 = 10^{-4}$ et $O_2 = 10^{-7}$ (gauche). Surface : $CH_4 = 10^{-4}$ et $O_2 = 10^{-3}$ (droite)	93
4.11	Profils des pertes chimiques atmosphériques du méthane pour différentes abondances d'oxygène à la surface et pour une abondance de méthane de 10^{-4} . Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D (plein) et modèle 1D (pointillé).	95
4.12	Moyenne annuelle de la distribution d'ozone en fonction de la longitude et pour les latitudes de 0° , 30° , 60° et une moyenne des latitudes. Surface: $CH_4 = 10^{-4}$ et $O_2 = 10^{-3}$	96
4.13	Flux solaire qui atteint la surface pour différentes abondances d'oxygène à la surface et une abondance en méthane de 10^{-4} . Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D (plein) et modèle 1D (pointillé).	97
4.14	Flux des pertes de méthane F_{CH_4} en fonction de la température de surface pour une abondance d'oxygène en surface de 10^{-5} et de méthane 10^{-4} . Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D (plein et croix pour une surface entièrement gelée) et modèle 1D (pointillé).	98
4.15	Profils de température pour une température de surface de 280 K et 260 K. Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D (plein) et modèle 1D (pointillé).	99
4.16	Pertes atmosphériques d'oxygène (F_{O_2}) et de méthane (F_{CH_4}), échappement atmosphérique d'hydrogène (F_{H_2}) et densité de colonne de O_3 en fonction de l'abondance d'oxygène en surface. Modèle 1D pour une température de surface de 284 K (plein) et 220 K (pointillé).	99
4.17	Profils des pertes chimiques du méthane pour différentes abondances d'oxygène à la surface et pour une abondance de méthane de 10^{-4} . Modèle 1D pour une température de surface de 284 K (plein) et 220 K (pointillé).	100

4.18	Profils atmosphériques. Modèle 1D pour une température de surface de 280 K (plein) et 220 K (pointillé). Surface: $\text{CH}_4 = 10^{-4}$ et $\text{O}_2 = 10^{-6}$ (haut gauche). Surface: $\text{CH}_4 = 10^{-4}$ et $\text{O}_2 = 10^{-5}$ (haut droite). Surface: $\text{CH}_4 = 10^{-4}$ et $\text{O}_2 = 10^{-4}$ (bas gauche). Surface: $\text{CH}_4 = 10^{-4}$ et $\text{O}_2 = 10^{-3}$ (bas droite).	101
4.19	Modèle ((Goldblatt et al. 2006)) de la perte d'oxygène par oxydation photochimique du méthane dans l'atmosphère en fonction de l'abondance en oxygène et pour différentes abondance en méthane [vmr] (plein). Pertes d'oxygène par oxydation du méthane en fonction de l'abondance en oxygène à la surface et pour différentes abondances de méthane à la surface [vmr] établit grâce au modèle atmosphérique 1D (pointillé).	102
4.20	Courbes des valeurs à l'équilibre d'oxygène et de méthane pour le jeu de valeurs des paramètres définis Table 4.1 et en fonction du flux de réducteur r . Modèle analytique de Goldblatt et al. (2006) (plein) et interpolation des données du modèle atmosphérique 1D (pointillé) pour la contribution atmosphérique du modèle de biosphère.	103
4.21	Évolution temporelle d'oxygène et de méthane incluant le modèle analytique de Goldblatt et al. (2006) (plein) et l'interpolation des données du modèle atmosphérique 1D (pointillé) pour la contribution atmosphérique du modèle de biosphère.	104
4.22	Aperçu de l'évolution atmosphérique d'oxygène au cours de l'Archéen et du Protérozoïque ainsi que du fractionnement isotopique du carbone et du soufre. Figures extraites de Lyons et al. (2014)	105
4.23	États d'équilibre de l'oxygène en fonction du flux de réducteur pour différentes valeurs des paramètres α_N et α_Ψ	106
4.24	Évolution temporelle d'oxygène et de méthane pour trois ajustements du paramètre α_N avec des intensités différentes (résultats identiques pour $\alpha_\Psi = \frac{1}{\alpha_N}$).	107
4.25	Évolution temporelle d'oxygène et de méthane pour un ajustement du paramètre α_Ψ correspondant à des glaciations multiples.	108
4.26	Évolution temporelle d'oxygène et de méthane pour un ajustement couplé des paramètres α_N et α_Ψ	108
4.27	Évolution temporelle du rapport isotopique du carbone 13 des carbonates pour un ajustement du paramètre α_N ou α_Ψ avec une variation maximal de 2 et minimal de 0,5 selon le modèle décrit Figure 4.24	110
4.28	Pertes atmosphériques d'oxygène (F_{O_2}) et de méthane (F_{CH_4}), échappement atmosphérique d'hydrogène (F_{H_2}) et densité de colonne de O_3 en fonction de l'abondance d'oxygène en surface. Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D pour le cas terrestre (bleu) et la planète TRAPPIST-1e (orange).	111
4.29	Profils des pertes chimiques du méthane pour différentes abondances d'oxygène à la surface et pour une abondance de méthane de 10^{-4} . Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D pour le cas terrestre (plein) et la planète TRAPPIST-1e (pointillé).	112
4.30	Profils atmosphériques. Moyenne spatiale et annuelle du modèle 3D pour le cas terrestre (plein) et la planète TRAPPIST-1e (pointillé). Surface: $\text{CH}_4 = 10^{-4}$ et $\text{O}_2 = 10^{-6}$ (gauche). Surface: $\text{CH}_4 = 10^{-4}$ et $\text{O}_2 = 10^{-4}$ (droite).	112
D.1	Spectres stellaires en entrée des différents modèles. TRAPPIST-1e Peacock et al. (2019) à 0,037 AU. Terre moderne à 1 AU il y a 0.0 Ga Claire et al. (2012). Terre Archéenne à 1 AU il y a 2.7 Ga Claire et al. (2012).	142
D.2	Radiation stellaire absorbée par les photolyses pour les différentes simulations terrestres.	145

Liste des tableaux

2.1	Paramètres numériques.	29
2.2	Détails des termes utilisés pour la formulation des conditions aux limites.	34
2.3	Descriptions de la formule utilisée pour le calcul de la tendance thermique due aux photolyses.	40
2.4	Grille en longueur d'onde du modèle TUV.	40
2.5	Nomenclature des différentes simulations terrestres. Les tables de taux de photolyses et chauffage sont calculées par TUV soit avec des profils d'ozone "Constant" ou "Terrestre". Les tables de k-distributions pour le transfert radiatif du module physique en absorption (VI) et émission (IR) sont calculés par Exo_k avec un profil d'ozone terrestre. Lorsque les k-distributions de O ₃ en absorption sont utilisés, le chauffage des photolyses dans le module chimique est limité à 285nm, ce qui représente la longueur d'onde minimum de l'intervalle des k-distributions en absorption.	42
2.6	Grille en longueur d'onde du modèle TUV couplée au modèle atmosphérique.	45
2.7	Irradiance des différentes simulations. L'irradiance permet la mise à l'échelle du spectre stellaire pour le transfert radiatif du module physique. Elle est ajustée afin que la balance avec l'absorption dans le module chimique décrite Figure 2.12 donne un valeur totale d'irradiance de 1366 W.m ⁻² pour la Terre actuelle. Pour le modèle de Terre primitive et de TRAPPIST-1e l'absorption dans le module chimique est négligeable et on a respectivement 1115.1 W.m ⁻² et 904 W.m ⁻² (Gillon et al. 2017).	47
3.1	Paramètres stellaires de TRAPPIST-1a (Delrez et al. 2018 ; Van Grootel et al. 2018).	55
3.2	Paramètres des planètes découvertes dans le système TRAPPIST-1 (Delrez et al. 2018 ; Grimm et al. 2018).	57
3.3	Paramètres utilisés pour simuler TRAPPIST-1e (Gillon et al. 2017) et la Terre.	57
3.4	Nomenclature des différentes simulations de la Terre à TRAPPIST-1e. Valeurs des paramètres Table 3.3. La rotation "lente" correspond à la rotation de la Terre si elle était synchrone, soit 2×10^{-7} rad.s ⁻¹	58
3.5	Résultats des facteurs de Bayes pour les différents modèles d'inversion de donnée sur le spectre simulé de TRAPPIST-1e avec une incertitude idéale de quelques ppm.	70
3.6	Résultats des inversions des spectres bruités Figure 3.21.	74
4.1	Description et valeurs utilisées pour les différents flux du modèle issu de Goldblatt et al. (2006).	86
4.2	Analogy between Goldblatt et al. (2006) and Claire et al. (2006) oxygen and methane dynamical equations.	88

A.1 Chemical network with rate coefficients and references used to model the Earth. Units are s^{-1} for photolysis reactions, $cm^3.s^{-1}$ for two-body reactions, and $cm^6.s^{-1}$ for three-body reactions. $[M]$ correspond to the density in molecules. cm^{-3} . If k_0 and k_∞ specified, the formula is $\frac{k_0[M]}{1+\frac{k_0}{k_\infty}[M]}0.6^{[1+[\log_{10}(\frac{k_0}{k_\infty}[M])]^2]^{-1}}$. If $k_{1a,0}$, $k_{1b,0}$, $k_{1a,\infty}$ and F_c specified, the formula is $k_{1a,0}\frac{1+\frac{k_{1b,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}}}{1+\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}}}F_c^{[1+[\log(\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}})]^2]^{-1}} + k_{1b,0}\frac{1}{1+\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}}}F_c^{[1+[\log(\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}})]^2]^{-1}}$ 130

B.1 Chemical network with rate coefficients and references used to model the early Earth. Units are s^{-1} for photolysis reactions, $cm^3.s^{-1}$ for two-body reactions, and $cm^6.s^{-1}$ for three-body reactions. $[M]$ correspond to the density in molecules. cm^{-3} . If k_0 and k_∞ specified, the formula is $\frac{k_0[M]}{1+\frac{k_0}{k_\infty}[M]}0.6^{[1+[\log_{10}(\frac{k_0}{k_\infty}[M])]^2]^{-1}}$. If $k_{1a,0}$, $k_{1b,0}$, $k_{1a,\infty}$ and F_c specified, the formula is $k_{1a,0}\frac{1+\frac{k_{1b,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}}}{1+\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}}}F_c^{[1+[\log(\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}})]^2]^{-1}} + k_{1b,0}\frac{1}{1+\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}}}F_c^{[1+[\log(\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}})]^2]^{-1}}$ 134

D.1 Paramètres numériques. 141

D.2 Conditions aux limites des espèces chimiques [vmr]. On impose l'abondance des espèces chimiques à la surface. 141

D.3 Grille commune utilisé pour les tables de k-distributions. 143

D.4 Composition des gaz constants dans les différentes tables de k-distributions [vmr]. 144

D.5 Nomenclature des différentes simulations terrestres. Les tables de taux de photolyses et chauffage sont calculées par TUV soit avec des profils d'ozone "Constant" ou "Terrestre". Les tables de k-distributions pour le transfert radiatif du module physique en absorption (VI) et émission (IR) sont calculés par Exo_k avec un profil d'ozone terrestre. Lorsque les k-distributions de O₃ en absorption sont utilisés, le chauffage des photolyses dans le module chimique est limité à 285nm, ce qui représente la longueur d'onde minimum de l'intervalle des k-distributions en absorption. 144

D.6 Irradiance des différentes simulations. L'irradiance permet la mise à l'échelle du spectre stellaire pour le transfert radiatif du module physique. Elle est ajustée afin que la balance avec l'absorption dans le module chimique décrite Figure D.2 donne un valeur totale d'irradiance de 1366 W.m⁻² pour la Terre actuelle. Pour le modèle de Terre primitive et de TRAPPIST-1e l'absorption dans le module chimique est négligeable et on a respectivement 1115.1 W.m⁻² et 904 W.m⁻² (Gillon et al. 2017). 145

D.7 Nomenclature des différentes simulations de la Terre à TRAPPIST-1e. Valeurs des paramètres Table D.8. La rotation "lente" correspond à la rotation de la Terre si elle était synchrone, soit 2×10^{-7} rad.s⁻¹. 146

D.8 Paramètres utilisés pour simuler TRAPPIST-1e (Gillon et al. 2017) et la Terre. 146

F.1 Paramètres des formules pour le calcul des constantes de vitesse. 152

G.1 Dimensions de la table de photolyse. Note : La photolyse $NO + hv \rightarrow N + O$ a été paramétrée dans le code d'après Minschwaner and Siskind (1993) pour voir des effets plus fin sur le profil d'ozone terrestre bien que cela ne soit pas nécessaire pour la modélisation plus générique de l'atmosphère d'une exoplanètes. 155

H.1 Description des options disponibles pour le module chimique. À spécifier dans le fichier de paramètres "callphys.def" (exemple ci dessous).	156
---	-----

Annexe A

Réseaux chimique pour la Terre actuelle

Tableau A.1: Chemical network with rate coefficients and references used to model the Earth.

Units are s^{-1} for photolysis reactions, $cm^3.s^{-1}$ for two-body reactions, and $cm^6.s^{-1}$ for three-body reactions. $[M]$ correspond to the density in molecules. cm^{-3} . If k_0 and k_∞ specified, the formula is $\frac{k_0[M]}{1+\frac{k_0}{k_\infty}[M]}0.6^{[1+\log_{10}(\frac{k_0}{k_\infty}[M])]^2}^{-1}$. If $k_{1a,0}$, $k_{1b,0}$, $k_{1a,\infty}$ and F_c specified, the formula is

$$k_{1a,0} \frac{1+\frac{k_{1b,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}}}{1+\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}}} F_c^{[1+\log(\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}})]^2}^{-1} + k_{1b,0} \frac{1}{1+\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}}} F_c^{[1+\log(\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}})]^2}^{-1}$$

Reaction				Rate Coefficient		Reference		
O ₂	+	hν	→	O	+	O	J _{O₂→O}	Ogawa and Ogawa (1975)
O ₂	+	hν	→	O	+	O(¹ D)	J _{O₂→O(¹D)}	and Lewis et al. (1983) and Gibson et al. (1983) and Minschwaner et al. (1992) and Yoshino et al. (1988) and Fally et al. (2000)
CO ₂	+	hν	→	CO	+	O	J _{CO₂→O}	Chan et al. (1993)
CO ₂	+	hν	→	CO	+	O(¹ D)	J _{CO₂→O(¹D)}	and Stark et al. (2007) and Yoshino et al. (1996) and Parkinson et al. (2003) and Lewis and Carver (1983)
O ₃	+	hν	→	O ₂	+	O	J _{O₃→O}	Sander et al. (2006)
O ₃	+	hν	→	O ₂	+	O(¹ D)	J _{O₃→O(¹D)}	
H ₂ O	+	hν	→	OH	+	H	J _{H₂O}	Mota et al. (2005) and Chung et al. (2001) and Thompson et al. (1963)
H ₂ O ₂	+	hν	→	OH	+	OH	J _{H₂O₂}	Schurgers and Welge (1968) and Demore et al. (1997)
HO ₂	+	hν	→	OH	+	O	J _{HO₂}	Sander et al. (2003)
CH ₂ O	+	hν	→	CHO	+	H	J _{CH₂O→CHO}	Sander et al. (2011)
CH ₂ O	+	hν	→	CO	+	H ₂	J _{CH₂O→CO}	
NO ₂	+	hν	→	NO	+	O	J _{NO₂}	Jenouvrier et al. (1996) and Vandaele et al. (1998)
NO ₃	+	hν	→	NO	+	O ₂	J _{NO₃→NO}	Graham and Johnston (1978)
NO ₃	+	hν	→	NO ₂	+	O	J _{NO₃→NO₂}	and Demore et al. (1994)
N ₂ O ₅	+	hν	→	NO ₂	+	NO ₃	J _{N₂O₅}	Demore et al. (1997)
HNO ₃	+	hν	→	NO ₂	+	OH	J _{HNO₃}	Burkholder et al. (1993)
HNO ₄	+	hν	→	NO ₂	+	HO ₂	J _{HNO₄}	Demore et al. (1992)
N ₂ O	+	hν	→	N ₂	+	O(¹ D)	J _{N₂O}	Demore et al. (1994)
CH ₃ O ₂ H	+	hν	→	CH ₃ O	+	OH	J _{CH₃O₂H}	Sander et al. (2011)
NO	+	hν	→	N	+	O	J _{NO}	Minschwaner and Siskind (1993)

Reaction		Rate Coefficient	Reference
O(¹ D)	$\xrightarrow{O_2}$ O	$3.3 \times 10^{-11} e^{\frac{55}{T}}$	Sander et al. (2006)
O(¹ D)	$\xrightarrow{N_2}$ O	$1.8 \times 10^{-11} e^{\frac{110}{T}}$	Sander et al. (2006)
HNO ₄	\rightarrow HO ₂ + NO ₂	$\frac{k_{NO_2+HO_2 \rightarrow HNO_4}}{2.1 \times 10^{-27} e^{\frac{10500}{T}} [M]}$	Burkholder et al. (2015)
N ₂ O ₅	\rightarrow NO ₂ + NO ₃	$\frac{k_{NO_2+NO_3 \rightarrow N_2O_5}}{5.8 \times 10^{-27} e^{\frac{10840}{T}} [M]}$	Burkholder et al. (2015)
HNO ₃ + rain	\rightarrow H ₂ O	If $x_{H_2O} > 10^{-4} = 10^{-8}$ Else 0.	
O + O	\rightarrow O ₂	$9.46 \times 10^{-34} e^{\frac{485}{T}} [M]$	Campbell and Gray (1973)
OH + OH	\rightarrow H ₂ O + O	1.8×10^{-12}	Sander et al. (2006)
OH + OH	\rightarrow H ₂ O ₂	$k_0 = 6.9 \times 10^{-31} (\frac{T}{300})^{-1}$ $k_\infty = 2.6 \times 10^{-11}$	Sander et al. (2003)
HO ₂ + HO ₂	\rightarrow H ₂ O ₂ + O ₂	$3.0 \times 10^{-13} e^{\frac{460}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
HO ₂ + HO ₂	\rightarrow H ₂ O ₂ + O ₂	$2.1 \times 10^{-33} e^{\frac{920}{T}} [M]$	Sander et al. (2011)
H + H	\rightarrow H ₂	$1.8 \times 10^{-30} \frac{1}{T} [M]$	Baulch et al. (2005)
CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂	\rightarrow CH ₃ O + CH ₃ O + O ₂	$9.5 \times 10^{-14} e^{\frac{390}{T}}$	Baulch et al. (2005)
O + O ₂	\rightarrow O ₃	$6.0 \times 10^{-34} (\frac{T}{300})^{-2.4} [M]$	Burkholder et al. (2015)
O + O ₃	\rightarrow O ₂ + O ₂	$8.0 \times 10^{-12} e^{\frac{-2060}{T}}$	Sander et al. (2003)
O(¹ D) + H ₂ O	\rightarrow OH + OH	$1.63 \times 10^{-10} e^{\frac{60}{T}}$	Sander et al. (2006)
O(¹ D) + H ₂	\rightarrow OH + H	1.2×10^{-10}	Sander et al. (2011)
O(¹ D) + O ₃	\rightarrow O ₂ + O ₂	1.2×10^{-10}	Sander et al. (2003)
O(¹ D) + O ₃	\rightarrow O ₂ + O + O	1.2×10^{-10}	Sander et al. (2003)
O(¹ D) + CH ₄	\rightarrow CH ₃ + OH	1.3125×10^{-10}	Burkholder et al. (2015)
O(¹ D) + CH ₄	\rightarrow CH ₃ O + H	3.5×10^{-11}	Burkholder et al. (2015)
O(¹ D) + CH ₄	\rightarrow CH ₂ O + H ₂	8.75×10^{-12}	Burkholder et al. (2015)
O + HO ₂	\rightarrow OH + O ₂	$3.0 \times 10^{-11} e^{\frac{200}{T}}$	Sander et al. (2003)
O + OH	\rightarrow O ₂ + H	$1.8 \times 10^{-11} e^{\frac{180}{T}}$	Sander et al. (2011)
H + O ₃	\rightarrow OH + O ₂	$1.4 \times 10^{-10} e^{\frac{-470}{T}}$	Sander et al. (2003)
H + HO ₂	\rightarrow OH + OH	7.2×10^{-11}	Sander et al. (2006)
H + HO ₂	\rightarrow H ₂ + O ₂	6.9×10^{-12}	Sander et al. (2006)
H + HO ₂	\rightarrow H ₂ O + O	1.6×10^{-12}	Sander et al. (2006)
OH + HO ₂	\rightarrow H ₂ O + O ₂	$4.8 \times 10^{-11} e^{\frac{250}{T}}$	Sander et al. (2003)
OH + H ₂ O ₂	\rightarrow H ₂ O + HO ₂	1.8×10^{-12}	Sander et al. (2006)
OH + H ₂	\rightarrow H ₂ O + H	$2.8 \times 10^{-12} e^{\frac{-1800}{T}}$	Sander et al. (2006)
H + O ₂	\rightarrow HO ₂	$k_0 = 4.4 \times 10^{-32} (\frac{T}{300})^{-1.3}$ $k_\infty = 7.5 \times 10^{-11} (\frac{T}{300})^{0.2}$	Sander et al. (2011)
O + H ₂ O ₂	\rightarrow OH + HO ₂	$1.4 \times 10^{-12} e^{\frac{-2000}{T}}$	Sander et al. (2003)
OH + O ₃	\rightarrow HO ₂ + O ₂	$1.7 \times 10^{-12} e^{\frac{-940}{T}}$	Sander et al. (2003)
HO ₂ + O ₃	\rightarrow OH + O ₂ + O ₂	$1.0 \times 10^{-14} e^{\frac{-490}{T}}$	Sander et al. (2003)
CO + O	\rightarrow CO ₂	$6.5 \times 10^{-33} e^{\frac{-2184}{T}} [M]$	Tsang and Hampson (1986)
CO + OH	\rightarrow CO ₂ + H	$k_{1a,0} = 1.34 [M] \times 3.62 \times 10^{-26} T^{-2.739} e^{\frac{-20}{T}}$ $+ [6.48 \times 10^{-33} T^{0.14} e^{\frac{-27}{T}}]^{-1}$ $k_{1b,0} = 1.17 \times 10^{-19} T^{2.053} e^{\frac{139}{T}}$ $+ 9.56 \times 10^{-12} T^{-0.664} e^{\frac{-167}{T}}$ $k_{1a,\infty} = 1.52 \times 10^{-17} T^{1.858} e^{\frac{28.8}{T}}$ $+ 4.78 \times 10^{-8} T^{-1.851} e^{\frac{-318}{T}}$ $F_c = 0.628 e^{\frac{-1223}{T}} + (1 - 0.628) e^{\frac{-39}{T}} + e^{\frac{-7}{253}}$	Joshi and Wang (2006)

Reaction				Rate Coefficient	Reference
CH ₄	+	OH	→ CH ₃ + H ₂ O	$2.45 \times 10^{-12} e^{-\frac{1775}{T}}$	Sander et al. (2006)
CH ₃	+	O	→ CH ₂ O + H	1.1×10^{-10}	Sander et al. (2006)
CH ₃	+	O ₂	→ CH ₃ O ₂	$k_0 = 4.0 \times 10^{-31} \left(\frac{T}{300}\right)^{-3.6}$ $k_\infty = 1.2 \times 10^{-12} \left(\frac{T}{300}\right)^{1.1}$	Burkholder et al. (2015)
CH ₃ O ₂	+	NO	→ CH ₃ O + NO ₂	$2.8 \times 10^{-12} e^{\frac{300}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
CH ₃ O ₂	+	HO ₂	→ CH ₃ O ₂ H + O ₂	$4.1 \times 10^{-13} e^{\frac{750}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
CH ₂ O	+	O	→ CHO + OH	$3.4 \times 10^{-11} e^{-\frac{1600}{T}}$	Sander et al. (2006)
CH ₂ O	+	OH	→ H ₂ O + CHO	$5.5 \times 10^{-12} e^{\frac{125}{T}}$	Sander et al. (2006)
CHO	+	O ₂	→ HO ₂ + CO	5.2×10^{-12}	Sander et al. (2006)
CH ₃ O	+	O ₂	→ CH ₂ O + HO ₂	$3.9 \times 10^{-14} e^{-\frac{900}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
CH ₃ O ₂ H	+	OH	→ CH ₃ O ₂ + H ₂ O	$2.66 \times 10^{-12} e^{\frac{200}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
CH ₃ O ₂ H	+	OH	→ CH ₂ O + H ₂ O + OH	$1.14 \times 10^{-12} e^{\frac{200}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
N	+	NO	→ N ₂ + O	$2.1 \times 10^{-11} e^{\frac{100}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
N	+	O ₂	→ NO + O	$1.5 \times 10^{-11} e^{-\frac{3600}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
N	+	O	→ NO + O	$2.8 \times 10^{-17} \left(\frac{T}{300}\right)^{-0.5}$	
N	+	HO ₂	→ NO + OH	2.19×10^{-11}	Brune et al. (1983)
N	+	OH	→ NO + H	$3.8 \times 10^{-11} e^{\frac{85}{T}}$	Atkinson et al. (1989)
NO	+	O ₃	→ NO ₂ + O ₂	$3.0 \times 10^{-12} e^{-\frac{1500}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
NO	+	HO ₂	→ NO ₂ + OH	$3.3 \times 10^{-12} e^{-\frac{270}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
NO ₂	+	O	→ NO + O ₂	$5.1 \times 10^{-12} e^{\frac{210}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
NO ₂	+	H	→ NO + OH	$4.0 \times 10^{-10} e^{-\frac{340}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
NO ₂	+	O ₃	→ NO ₃ + O ₂	$1.2 \times 10^{-13} e^{-\frac{2450}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
NO ₂	+	OH	→ HNO ₃	$k_0 = 1.8 \times 10^{-30} \left(\frac{T}{300}\right)^{-3}$ $k_\infty = 2.8 \times 10^{-11}$	Burkholder et al. (2015)
NO ₂	+	HO ₂	→ HNO ₄	$k_0 = 1.9 \times 10^{-31} \left(\frac{T}{300}\right)^{-3.4}$ $k_\infty = 4.0 \times 10^{-12} \left(\frac{T}{300}\right)^{-0.3}$	Burkholder et al. (2015)
NO ₃	+	NO ₂	→ N ₂ O ₅	$k_0 = 2.4 \times 10^{-30} \left(\frac{T}{300}\right)^{-3}$ $k_\infty = 1.6 \times 10^{-12} \left(\frac{T}{300}\right)^{0.1}$	Burkholder et al. (2015)
HNO ₃	+	OH	→ NO ₃ + H ₂ O	$2.4 \times 10^{-14} e^{\frac{460}{T}}$ $+ \frac{6.5 \times 10^{-34} e^{\frac{1335}{T}} [M]}{1 + \frac{6.5 \times 10^{-34} e^{\frac{1335}{T}} [M]}{2.7 \times 10^{-17} e^{\frac{2199}{T}} [M]}}$	Burkholder et al. (2015)
HNO ₄	+	OH	→ NO ₂ + H ₂ O + O ₂	$1.3 \times 10^{-12} e^{\frac{380}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
N ₂ O	+	O(¹ D)	→ N ₂ + O ₂	$4.641 \times 10^{-10} e^{\frac{20}{T}}$	Burkholder et al. (2015)
N ₂ O	+	O(¹ D)	→ NO + NO	$7.259 \times 10^{-10} e^{\frac{20}{T}}$	Burkholder et al. (2015)

Annexe B

Réseaux chimique pour la Terre primitive

Tableau B.1: Chemical network with rate coefficients and references used to model the early Earth. Units are s^{-1} for photolysis reactions, $cm^3.s^{-1}$ for two-body reactions, and $cm^6.s^{-1}$ for three-body reactions. $[M]$ correspond to the density in molecules. cm^{-3} . If k_0 and k_∞ specified, the formula is $\frac{k_0[M]}{1+\frac{k_0}{k_\infty}[M]}0.6^{[1+[\log_{10}(\frac{k_0}{k_\infty}[M])]^2]^{-1}}$. If $k_{1a,0}$, $k_{1b,0}$, $k_{1a,\infty}$ and F_c specified, the formula is

$$k_{1a,0} \frac{1+\frac{k_{1b,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}}}{1+\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}}} F_c^{[1+[\log(\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}})]^2]^{-1}} + k_{1b,0} \frac{1}{1+\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}}} F_c^{[1+[\log(\frac{k_{1a,0}}{k_{1a,\infty}-k_{1b,0}})]^2]^{-1}}$$

Reaction				Rate Coefficient	Reference
O ₂	+	hν	→ O + O	J _{O₂→O}	Ogawa and Ogawa (1975)
O ₂	+	hν	→ O + O(¹ D)	J _{O₂→O(¹D)}	and Lewis et al. (1983) and Gibson et al. (1983) and Minschwaner et al. (1992) and Yoshino et al. (1988) and Fally et al. (2000)
CO ₂	+	hν	→ CO + O	J _{CO₂→O}	Chan et al. (1993)
CO ₂	+	hν	→ CO + O(¹ D)	J _{CO₂→O(¹D)}	and Stark et al. (2007) and Yoshino et al. (1996) and Parkinson et al. (2003) and Lewis and Carver (1983)
O ₃	+	hν	→ O ₂ + O	J _{O₃→O}	Sander et al. (2006)
O ₃	+	hν	→ O ₂ + O(¹ D)	J _{O₃→O(¹D)}	
H ₂ O	+	hν	→ OH + H	J _{H₂O}	Mota et al. (2005) and Chung et al. (2001) and Thompson et al. (1963)
H ₂ O ₂	+	hν	→ OH + OH	J _{H₂O₂}	Schurgers and Welge (1968) and Demore et al. (1997)
HO ₂	+	hν	→ OH + O	J _{HO₂}	Sander et al. (2003)
CH ₄	+	hν	→ CH ₃ + H	J _{CH₄→CH₃}	Kameta et al. (2002)
CH ₄	+	hν	→ ¹ CH ₂ + H ₂	J _{CH₄→¹CH₂}	and Chen and Wu (2004)
CH ₄	+	hν	→ ³ CH ₂ + H + H	J _{CH₄→³CH₂}	and Lee et al. (2001)
CH ₄	+	hν	→ CH + H ₂ + H	J _{CH₄→CH}	
CH ₂ O	+	hν	→ CHO + H	J _{CH₂O→CHO}	Sander et al. (2011)
CH ₂ O	+	hν	→ CO + H ₂	J _{CH₂O→CO}	
C ₂ H ₆	+	hν	→ CH ₄ + ¹ CH ₂	J _{C₂H₆→CH₄}	Lee et al. (2001)
C ₂ H ₆	+	hν	→ C ₂ H ₂ + H ₂ + H ₂	J _{C₂H₆→C₂H₂}	
C ₂ H ₆	+	hν	→ C ₂ H ₄ + H + H	J _{C₂H₆→C₂H₄+H}	
C ₂ H ₆	+	hν	→ C ₂ H ₄ + H ₂	J _{C₂H₆→C₂H₄+H₂}	
C ₂ H ₆	+	hν	→ CH ₃ + CH ₃	J _{C₂H₆→CH₃}	
C ₂ H ₄	+	hν	→ C ₂ H ₂ + H ₂	J _{C₂H₄→H₂}	Kasting et al. (1983)
C ₂ H ₄	+	hν	→ C ₂ H ₂ + H + H	J _{C₂H₄→H}	
C ₂ H ₂	+	hν	→ C ₂ H + H	J _{C₂H₂→C₂H}	Chen et al. (1991)
C ₂ H ₂	+	hν	→ C ₂ + H ₂	J _{C₂H₂→C₂}	and Smith et al. (1991)
CH ₂ CO	+	hν	→ ³ CH ₂ + CO	J _{CH₂CO}	Laufer and Keller (1971)

Reaction		Rate Coefficient	Reference
O(¹ D)	$\xrightarrow{CO_2}$ O	$7.5 \times 10^{-11} e^{\frac{115}{T}}$	Sander et al. (2006)
O(¹ D)	$\xrightarrow{O_2}$ O	$3.3 \times 10^{-11} e^{\frac{55}{T}}$	Sander et al. (2006)
O(¹ D)	$\xrightarrow{N_2}$ O	$1.8 \times 10^{-11} e^{\frac{110}{T}}$	Sander et al. (2006)
¹ CH ₂	\xrightarrow{M} ³ CH ₂	8.8×10^{-12}	Ashfold et al. (1981)
O + O	\rightarrow O ₂	$2.365 \times 10^{-33} e^{\frac{485}{T}}$ [M]	Campbell and Gray (1973)
OH + OH	\rightarrow H ₂ O + O	1.8×10^{-12}	Sander et al. (2006)
OH + OH	\rightarrow H ₂ O ₂	$k_0 = 6.9 \times 10^{-31} (\frac{T}{300})^{-1}$ $k_{\infty} = 2.6 \times 10^{-11}$	Sander et al. (2003)
HO ₂ + HO ₂	\rightarrow H ₂ O ₂ + O ₂	$1.5 \times 10^{-12} e^{\frac{19}{T}}$	Christensen et al. (2002)
HO ₂ + HO ₂	\rightarrow H ₂ O ₂ + O ₂	$2.1 \times 10^{-33} e^{\frac{920}{T}}$ [M]	Sander et al. (2011)
H + H	\rightarrow H ₂	$1.8 \times 10^{-30} \frac{1}{T}$ [M]	Baulch et al. (2005)
³ CH ₂ + ³ CH ₂	\rightarrow C ₂ H ₂ + H ₂	5.3×10^{-11}	Banyard et al. (1980) and Laufer (1981)
C ₂ H ₃ + C ₂ H ₃	\rightarrow C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂	2.4×10^{-11}	Fahr et al. (1991)
CHO + CHO	\rightarrow CH ₂ O + CO	4.5×10^{-11}	Friedrichs et al. (2002)
CH ₃ + CH ₃	\rightarrow C ₂ H ₆	$k_0 = 1.17 \times 10^{-25} (\frac{T}{300})^{-3.75} e^{\frac{-500}{T}}$ $k_{\infty} = 3.0 \times 10^{-11} (\frac{T}{300})^{-1}$ $1.245 \times 10^{-33} (\frac{T}{300})^{-2.4}$ [M]	Wagner and Wardlaw (1988) and Wang et al. (2003) Sander et al. (2003)
O + O ₂	\rightarrow O ₃	$8.0 \times 10^{-12} e^{\frac{-2060}{T}}$	Sander et al. (2003)
O + O ₃	\rightarrow O ₂ + O ₂	$1.63 \times 10^{-10} e^{\frac{60}{T}}$	Sander et al. (2006)
O(¹ D) + H ₂ O	\rightarrow OH + OH	1.2×10^{-10}	Sander et al. (2011)
O(¹ D) + H ₂	\rightarrow OH + H	1.2×10^{-10}	Sander et al. (2003)
O(¹ D) + O ₃	\rightarrow O ₂ + O ₂	1.2×10^{-10}	Sander et al. (2003)
O(¹ D) + O ₃	\rightarrow O ₂ + O + O	1.2×10^{-10}	Sander et al. (2003)
O(¹ D) + CH ₄	\rightarrow CH ₃ + OH	1.125×10^{-10}	Sander et al. (2003)
O(¹ D) + CH ₄	\rightarrow CH ₃ O + H	3.0×10^{-11}	Sander et al. (2003)
O(¹ D) + CH ₄	\rightarrow CH ₂ O + H ₂	7.5×10^{-12}	Sander et al. (2003)
O + HO ₂	\rightarrow OH + O ₂	$3.0 \times 10^{-11} e^{\frac{200}{T}}$	Sander et al. (2003)
O + OH	\rightarrow O ₂ + H	$1.8 \times 10^{-11} e^{\frac{180}{T}}$	Sander et al. (2011)
H + O ₃	\rightarrow OH + O ₂	$1.4 \times 10^{-10} e^{\frac{-470}{T}}$	Sander et al. (2003)
H + HO ₂	\rightarrow OH + OH	7.2×10^{-11}	Sander et al. (2006)
H + HO ₂	\rightarrow H ₂ + O ₂	6.9×10^{-12}	Sander et al. (2006)
H + HO ₂	\rightarrow H ₂ O + O	1.6×10^{-12}	Sander et al. (2006)
OH + HO ₂	\rightarrow H ₂ O + O ₂	$4.8 \times 10^{-11} e^{\frac{250}{T}}$	Sander et al. (2003)
OH + H ₂ O ₂	\rightarrow H ₂ O + HO ₂	1.8×10^{-12}	Sander et al. (2006)
OH + H ₂	\rightarrow H ₂ O + H	$2.8 \times 10^{-12} e^{\frac{-1800}{T}}$	Sander et al. (2006)
H + O ₂	\rightarrow HO ₂	$k_0 = 4.4 \times 10^{-32} (\frac{T}{300})^{-1.3}$ $k_{\infty} = 7.5 \times 10^{-11} (\frac{T}{300})^{0.2}$	Sander et al. (2011)
O + H ₂ O ₂	\rightarrow OH + HO ₂	$1.4 \times 10^{-12} e^{\frac{-2000}{T}}$	Sander et al. (2003)
OH + O ₃	\rightarrow HO ₂ + O ₂	$1.7 \times 10^{-12} e^{\frac{-940}{T}}$	Sander et al. (2003)
HO ₂ + O ₃	\rightarrow OH + O ₂ + O ₂	$1.0 \times 10^{-14} e^{\frac{-490}{T}}$	Sander et al. (2003)
CO + O	\rightarrow CO ₂	$1.625 \times 10^{-32} e^{\frac{-2184}{T}}$ [M]	Tsang and Hampson (1986)
CO + OH	\rightarrow CO ₂ + H	$k_{1a,0} = 1.34$ [M] $\times 3.62 \times 10^{-26} T^{-2.739} e^{\frac{-20}{T}}$ $+ [6.48 \times 10^{-33} T^{0.14} e^{\frac{-57}{T}}]^{-1}$ $k_{1b,0} = 1.17 \times 10^{-19} T^{2.053} e^{\frac{130}{T}}$ $+ 9.56 \times 10^{-12} T^{-0.664} e^{\frac{-167}{T}}$ $k_{1a,\infty} = 1.52 \times 10^{-17} T^{1.858} e^{\frac{28.8}{T}}$ $+ 4.78 \times 10^{-8} T^{-1.851} e^{\frac{-318}{T}}$ $F_c = 0.628 e^{\frac{-123}{T}} + (1 - 0.628) e^{\frac{-39}{T}} + e^{\frac{-T}{255}}$	Joshi and Wang (2006)

Reaction			Rate Coefficient	Reference
C	+ H ₂	→ ³ CH ₂	$\frac{8.75 \times 10^{-31} e^{\frac{524}{T}} [M]}{1 + \frac{8.75 \times 10^{-31} e^{\frac{524}{T}} [M]}{8.3 \times 10^{-11}}}$	Zahnle (1986)
C	+ O ₂	→ CO + O	3.3×10^{-11}	Donovan and Husain (1970)
C	+ OH	→ CO + H	4.0×10^{-11}	Giguere and Huebner (1978)
C ₂	+ CH ₄	→ C ₂ H + CH ₃	$5.05 \times 10^{-11} e^{\frac{-297}{T}}$	Pitts et al. (1982)
C ₂	+ H ₂	→ C ₂ H + H	$1.77 \times 10^{-10} e^{\frac{-1469}{T}}$	Pitts et al. (1982)
C ₂	+ O	→ C + CO	5.0×10^{-11}	Prasad and Huntress (1980)
C ₂	+ O ₂	→ CO + CO	$1.5 \times 10^{-11} e^{\frac{-550}{T}}$	Baughcum and Oldenberg (1983)
C ₂ H	+ C ₂ H ₂	→ Hcaer + H	1.5×10^{-10}	Stephens et al. (1988)
C ₂ H	+ CH ₄	→ C ₂ H ₂ + CH ₃	$6.94 \times 10^{-12} e^{\frac{-250}{T}}$	Lander et al. (1990) and Allen et al. (1992)
C ₂ H	+ H	→ C ₂ H ₂	$\frac{1.26 \times 10^{-18} T^{-3.1} e^{\frac{-721}{T}} [M]}{1 + \frac{1.26 \times 10^{-18} T^{-3.1} e^{\frac{-721}{T}} [M]}{3.0 \times 10^{-10}}}$	Tsang and Hampson (1986)
C ₂ H	+ H ₂	→ C ₂ H ₂ + H	$5.58 \times 10^{-11} e^{\frac{-1443}{T}}$	Stephens et al. (1988) and Allen et al. (1992)
C ₂ H	+ O	→ CO + CH	$1.0 \times 10^{-10} e^{\frac{-250}{T}}$	Zahnle (1986)
C ₂ H	+ O ₂	→ CO + CHO	2.0×10^{-11}	Brown and Laufer (1982)
C ₂ H ₂	+ H	→ C ₂ H ₃	$\frac{2.6 \times 10^{-31} [M]}{1 + \frac{2.6 \times 10^{-31} [M]}{8.3 \times 10^{-11} e^{\frac{-1374}{T}} [M]}}$	Romani et al. (1993)
C ₂ H ₂	+ O	→ ³ CH ₂ + CO	$2.9 \times 10^{-11} e^{\frac{-1600}{T}}$	Zahnle (1986)
C ₂ H ₂	+ OH	→ CH ₂ CO + H	$\frac{5.8 \times 10^{-31} e^{\frac{1258}{T}} [M]}{1 + \frac{5.8 \times 10^{-31} e^{\frac{1258}{T}} [M]}{1.4 \times 10^{-12} e^{\frac{388}{T}} [M]}}$	Perry and Williamson (1982)
C ₂ H ₂	+ OH	→ CO + CH ₃	$2.0 \times 10^{-12} e^{\frac{-250}{T}}$	Hampson and Garvin (1977)
C ₂ H ₃	+ CH ₃	→ C ₂ H ₂ + CH ₄	3.4×10^{-11}	Fahr et al. (1991)
C ₂ H ₃	+ CH ₄	→ C ₂ H ₄ + CH ₃	$2.4 \times 10^{-24} e^{\frac{-2754}{T}}$	Tsang and Hampson (1986)
C ₂ H ₃	+ H	→ C ₂ H ₂ + H ₂	3.3×10^{-11}	Warnatz (1984)
C ₂ H ₃	+ H ₂	→ C ₂ H ₄ + H	$2.6 \times 10^{-13} e^{\frac{-2646}{T}}$	Allen et al. (1992)
C ₂ H ₃	+ O	→ CH ₂ CO + H	5.5×10^{-11}	Hoyermann et al. (1981)
C ₂ H ₃	+ OH	→ C ₂ H ₂ + H ₂ O	8.3×10^{-12}	Benson and Haugen (1967)
C ₂ H ₄	+ O	→ CHO + CH ₃	$5.5 \times 10^{-12} e^{\frac{-565}{T}}$	Hampson and Garvin (1977)
C ₂ H ₄	+ OH	→ CH ₂ O + CH ₃	$2.2 \times 10^{-12} e^{\frac{385}{T}}$	Hampson and Garvin (1977)
CH	+ CO ₂	→ CHO + CO	$5.9 \times 10^{-12} e^{\frac{-350}{T}} [M]$	Berman et al. (1982)
CH	+ H	→ C + H ₂	1.4×10^{-11}	Becker et al. (1989)
CH	+ H ₂	→ ³ CH ₂ + H	$2.38 \times 10^{-10} e^{\frac{-1760}{T}}$	Zabarnick et al. (1986)
CH	+ H ₂	→ CH ₃	$\frac{8.75 \times 10^{-31} e^{\frac{524}{T}} [M]}{1 + \frac{8.75 \times 10^{-31} e^{\frac{524}{T}} [M]}{8.3 \times 10^{-11}}}$	Romani et al. (1993)
CH	+ O	→ CO + H	9.5×10^{-11}	Messing et al. (1981)
CH	+ O ₂	→ CO + OH	5.9×10^{-11}	Butler et al. (1981)
CH	+ CH ₄	→ C ₂ H ₄ + H	$\min(2.5 \times 10^{-11} e^{\frac{200}{T}}, 1.7 \times 10^{-10})$	Romani et al. (1993)
¹ CH ₂	+ CH ₄	→ CH ₃ + CH ₃	$7.14 \times 10^{-12} e^{\frac{-5050}{T}}$	Böhland et al. (1985)
¹ CH ₂	+ CO ₂	→ CH ₂ O + CO	1.0×10^{-12}	Zahnle (1986)
¹ CH ₂	+ H ₂	→ ³ CH ₂ + H ₂	1.26×10^{-11}	Romani et al. (1993)
¹ CH ₂	+ H ₂	→ CH ₃ + H	5.0×10^{-15}	Tsang and Hampson (1986)
¹ CH ₂	+ O ₂	→ CHO + OH	3.0×10^{-11}	Ashfold et al. (1981)

Reaction				Rate Coefficient	Reference	
$^3\text{CH}_2$	+	C_2H_3	\longrightarrow	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	3.0×10^{-11}	Tsang and Hampson (1986)
$^3\text{CH}_2$	+	CH_3	\longrightarrow	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	7.0×10^{-11}	Tsang and Hampson (1986)
$^3\text{CH}_2$	+	CO	\longrightarrow	CH_2CO	$\frac{1.0 \times 10^{-28} [M]}{1 + \frac{1.0 \times 10^{-28} [M]}{1.0 \times 10^{-15} [M]}}$	Yung et al. (1984)
$^3\text{CH}_2$	+	CO_2	\longrightarrow	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	1.0×10^{-14}	Darwin and Moore (1995)
$^3\text{CH}_2$	+	H	\longrightarrow	$\text{CH} + \text{H}_2$	$4.7 \times 10^{-10} e^{-\frac{370}{T}}$	Zabarnick et al. (1986)
$^3\text{CH}_2$	+	H	\longrightarrow	CH_3	$\frac{3.1 \times 10^{-30} e^{-\frac{475}{T}} [M]}{1 + \frac{3.1 \times 10^{-30} e^{-\frac{475}{T}} [M]}{1.5 \times 10^{-10} [M]}}$	Gladstone (1983)
$^3\text{CH}_2$	+	O	\longrightarrow	$\text{CH} + \text{OH}$	8.0×10^{-12}	Huebner and Giguere (1980)
$^3\text{CH}_2$	+	O	\longrightarrow	$\text{CO} + \text{H} + \text{H}$	8.3×10^{-11}	Homann and Schweinfurth (1981)
$^3\text{CH}_2$	+	O	\longrightarrow	$\text{CHO} + \text{H}$	1.0×10^{-11}	Huebner and Giguere (1980)
$^3\text{CH}_2$	+	O_2	\longrightarrow	$\text{CHO} + \text{OH}$	$4.1 \times 10^{-11} e^{-\frac{750}{T}}$	Baulch et al. (1994)
$^3\text{CH}_2$	+	C_2H_3	\longrightarrow	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	3.0×10^{-11}	Tsang and Hampson (1986)
CH_2CO	+	H	\longrightarrow	$\text{CH}_3 + \text{CO}$	$1.9 \times 10^{-11} e^{-\frac{1725}{T}}$	Michael et al. (1979)
CH_2CO	+	O	\longrightarrow	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	3.3×10^{-11}	Lee (1980) and Miller et al. (1982)
CH_3	+	CO	\longrightarrow	CH_3CO	$1.4 \times 10^{-32} e^{-\frac{3000}{T}} [M]$	Watkins and Word (1974)
CH_3	+	H	\longrightarrow	CH_4	$k_0 = 1.0 \times 10^{-28} \left(\frac{T}{300}\right)^{-1.8}$ $k_\infty = 2.0 \times 10^{-10} \left(\frac{T}{300}\right)^{-0.4}$	Baulch et al. (1994)
CH_3	+	CH_2O	\longrightarrow	$\text{CH}_4 + \text{CHO}$	$1.6 \times 10^{-16} \left(\frac{T}{298}\right)^{6.1} e^{-\frac{892}{T}}$	Baulch et al. (1994)
CH_3	+	CHO	\longrightarrow	$\text{CH}_4 + \text{CO}$	5.0×10^{-11}	Tsang and Hampson (1986)
CH_3	+	O	\longrightarrow	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	1.1×10^{-10}	Sander et al. (2006)
CH_3	+	O_2	\longrightarrow	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$k_0 = 4.5 \times 10^{-28} \left(\frac{T}{300}\right)^{-3.0}$ $k_\infty = 1.8 \times 10^{-12} \left(\frac{T}{300}\right)^{-1.7}$	Sander et al. (2006)
CH_3	+	O_3	\longrightarrow	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$5.4 \times 10^{-12} e^{-\frac{220}{T}}$	Sander et al. (2006)
CH_3	+	O_3	\longrightarrow	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$5.4 \times 10^{-12} e^{-\frac{220}{T}}$	Sander et al. (2006)
CH_3	+	OH	\longrightarrow	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$	$9.3 \times 10^{-11} \frac{T}{298} e^{-\frac{1606}{T}}$	Jasper et al. (2007)
CH_3	+	OH	\longrightarrow	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2$	6.7×10^{-12}	Fenimore (1969)
CH_3CO	+	CH_3	\longrightarrow	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$	5.4×10^{-11}	Adachi et al. (1981)
CH_3CO	+	CH_3	\longrightarrow	$\text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{CO}$	8.6×10^{-11}	Adachi et al. (1981)
CH_3CO	+	H	\longrightarrow	$\text{CH}_4 + \text{CO}$	1.0×10^{-10}	Zahnle (1986)
CH_3CO	+	O	\longrightarrow	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CHO}$	5.0×10^{-11}	Zahnle (1986)
CH_3O	+	CO	\longrightarrow	$\text{CH}_3 + \text{CO}_2$	$2.6 \times 10^{-11} e^{-\frac{5940}{T}}$	Wen et al. (1989)
CH_4	+	O	\longrightarrow	$\text{CH}_3 + \text{OH}$	$8.75 \times 10^{-12} \left(\frac{T}{298}\right)^{1.5} e^{-\frac{4330}{T}}$	Tsang and Hampson (1986)
CH_4	+	OH	\longrightarrow	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$2.45 \times 10^{-12} e^{-\frac{1725}{T}}$	Sander et al. (2006)
H	+	CO	\longrightarrow	CHO	$1.4 \times 10^{-34} e^{-\frac{100}{T}} [M]$	Baulch et al. (1994)
H	+	CHO	\longrightarrow	$\text{H}_2 + \text{CO}$	1.8×10^{-10}	Baulch et al. (1992)
CH_2O	+	H	\longrightarrow	$\text{H}_2 + \text{CHO}$	$2.14 \times 10^{-12} \left(\frac{T}{298}\right)^{1.62} e^{-\frac{1090}{T}}$	Baulch et al. (1994)
CH_2O	+	O	\longrightarrow	$\text{CHO} + \text{OH}$	$3.4 \times 10^{-11} e^{-\frac{1600}{T}}$	Sander et al. (2006)
CH_2O	+	OH	\longrightarrow	$\text{H}_2\text{O} + \text{CHO}$	$5.5 \times 10^{-12} e^{-\frac{125}{T}}$	Sander et al. (2006)
CHO	+	CH_2O	\longrightarrow	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO}$	3.8×10^{-17}	Wen et al. (1989)
CHO	+	O_2	\longrightarrow	$\text{HO}_2 + \text{CO}$	5.2×10^{-12}	Sander et al. (2006)
O	+	CHO	\longrightarrow	$\text{H} + \text{CO}_2$	5.0×10^{-11}	Tsang and Hampson (1986)
O	+	CHO	\longrightarrow	$\text{OH} + \text{CO}$	1.0×10^{-10}	Hampson and Garvin (1977)
OH	+	CHO	\longrightarrow	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	1.0×10^{-10}	Tsang and Hampson (1986)

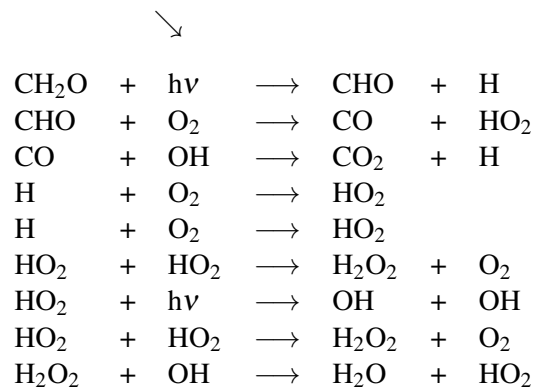
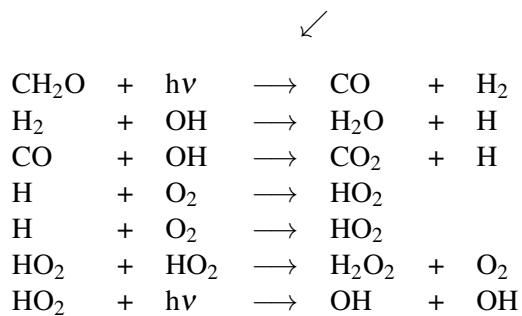
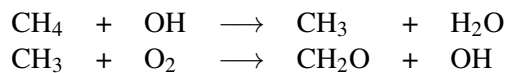
Annexe C

Chemin réactionnel de l'oxydation du méthane

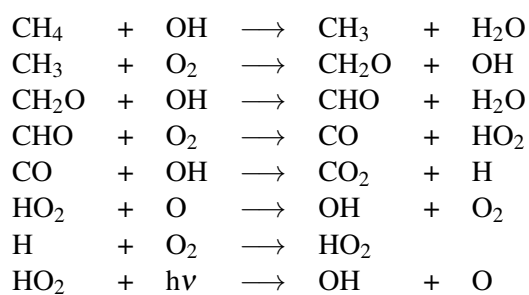
Bilan :



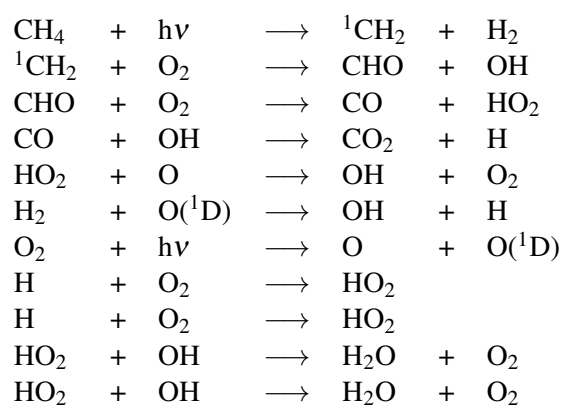
Tropospheric dominant pathways



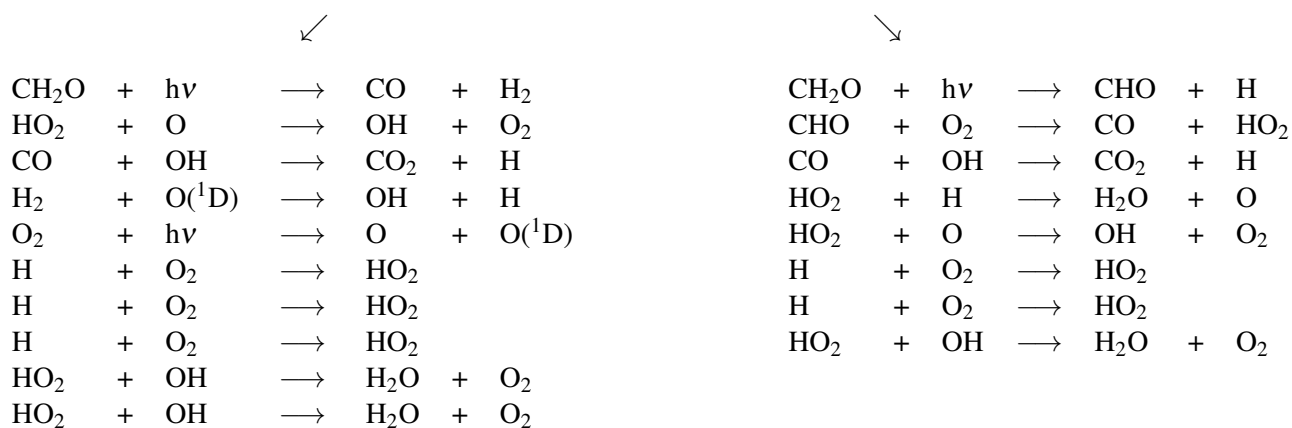
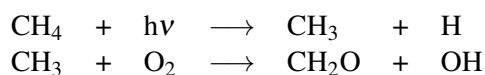
Stratospheric dominant pathway



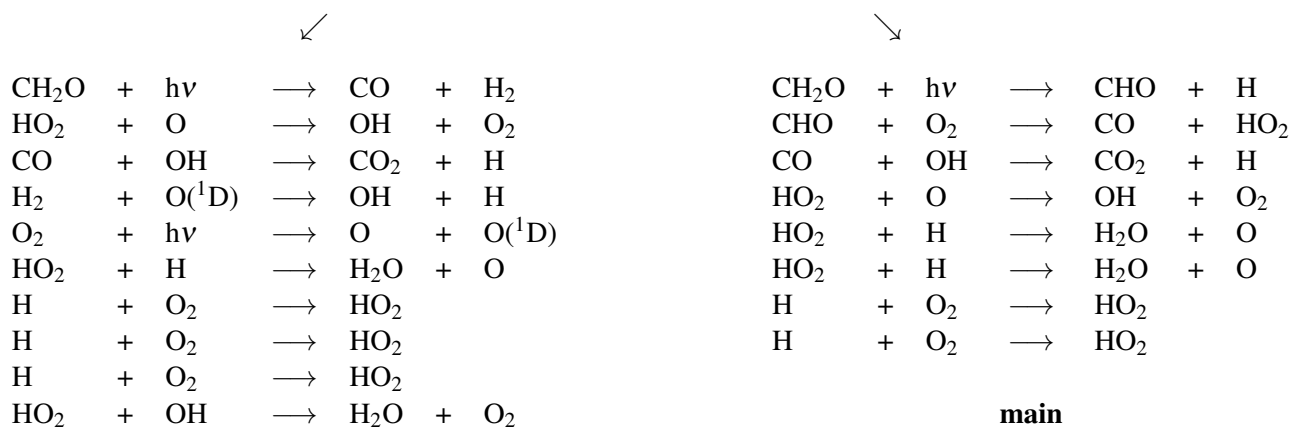
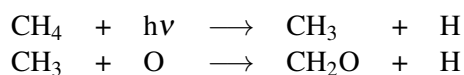
Upper atmosphere dominant pathway



Upper atmosphere secondary pathways (lower half)

**main**

Upper atmosphere secondary pathways (upper half)

**main**

Annexe D

Simulations et paramètres

D.1 Paramètres numériques

Paramètres	Terre actuelle		TRAPPIST-1e	Terre primitive	
	1D	3D	3D	1D	3D
Résolution [lon×lat×alt]	29	64x48x30	64x48x30	28	64x48x30
Durée de la simulation [jour 86400s]	60000	20×360	20-40×360	50000	20×500
Pas de temps dynamique [s]	8640	240	240	432	240
Pas de temps physique [s]	1×8640	5×240	5×240	1×432	5×240
Pas de temps radiatif [s]	20×1×8640	6×5×240	6×5×240	20×1×432	6×5×240

Tableau D.1: Paramètres numériques.

D.2 Conditions aux limites

	Terre actuelle	TRAPPIST-1e	Terre primitive
	Surface		
CO ₂	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	1.0×10^{-2}
O ₂	2.1×10^{-1}	2.1×10^{-1}	$[1.0 \times 10^{-7}, 1.0 \times 10^{-3}]$
CH ₄	1.8×10^{-6}	1.8×10^{-6}	$[1.0 \times 10^{-6}, 1.0 \times 10^{-3}]$
NO ₂	3.3×10^{-7}	3.3×10^{-7}	-
	Haut du modèle		
H ₂	Échappement atmosphérique Catling et al. (2001)		

Tableau D.2: Conditions aux limites des espèces chimiques [vmr]. On impose l'abondance des espèces chimiques à la surface.

Contrôle des réservoirs

Les conditions aux limites à la surface permettent de définir des espèces réservoirs. Pour que ces espèces ne s'accumulent pas et qu'un régime stationnaire soit atteint, il faut que les flux résultant s'équilibrent.

Carbone Les réservoirs du carbone sont le CH_4 et le CO_2 . En fixant leur abondance à la surface les flux résultants s'équilibrent entre eux, où F_{CH_4} est positif et F_{CO_2} négatif.

Azote Les réservoirs d'azote sont le N_2O et le HNO_3 . On fixe l'abondance de N_2O à la surface, ce qui est à l'origine d'un apport d'azote dans l'atmosphère. Au contraire, HNO_3 subit un lessivage et se transforme en H_2O . Cette perte d'azote s'équilibre avec l'apport par N_2O .

Hydrogène Les réservoirs d'hydrogène sont H_2 , H_2O et CH_4 . L'abondance de méthane est fixée à la surface. Le cycle de l'eau régule l'abondance de H_2O avec un apport par les océans et une perte par les pluies. Le H_2 est perdu par échappement atmosphérique au sommet du modèle. L'ensemble de ces flux s'équilibre une fois le régime stationnaire atteint.

Oxygène Les réservoirs d'oxygène sont CO_2 , O_2 et H_2O . Le cycle de l'eau régule l'abondance de H_2O alors que les abondances de CO_2 et O_2 sont fixées à la surface. Ces différents flux s'équilibrent.

D.3 Spectres

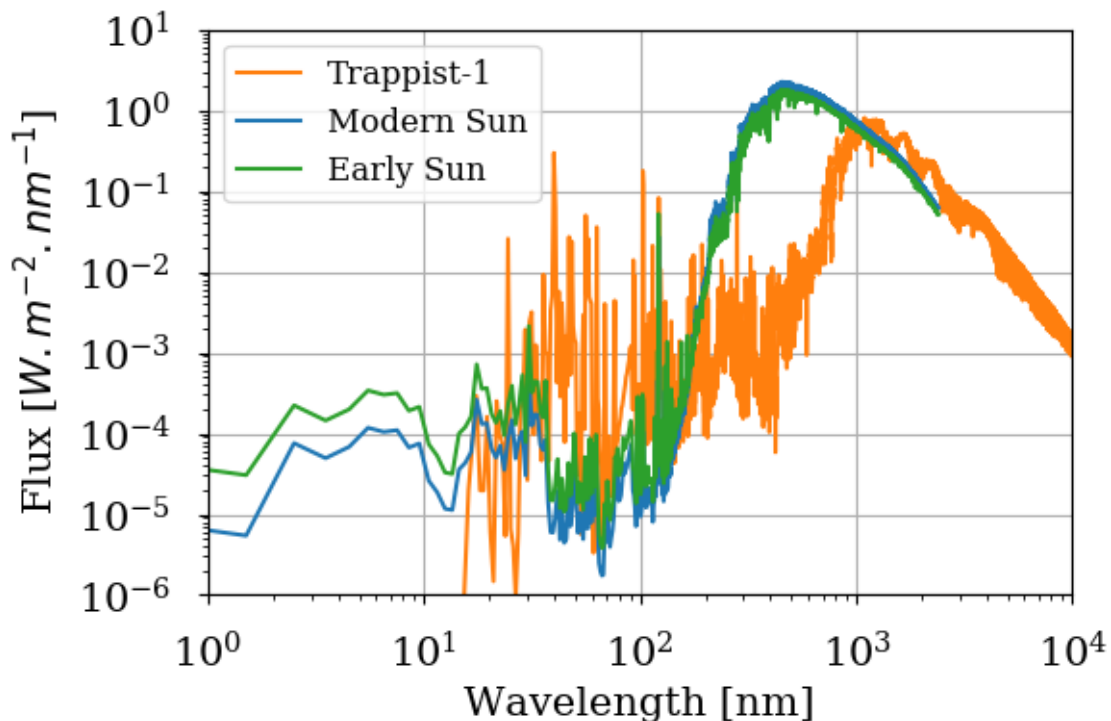


FIGURE D.1: Spectres stellaires en entrée des différents modèles. TRAPPIST-1e [Peacock et al. \(2019\)](#) à 0,037 AU. Terre moderne à 1 AU il y a 0.0 Ga [Claire et al. \(2012\)](#). Terre Archéenne à 1 AU il y a 2.7 Ga [Claire et al. \(2012\)](#).

D.4 Tables de k-distributions

Pression [log(P/1Pa)] n = 9	Température [K] n = 7	log([H ₂ O]) [vmr] n = 7	Bandes VI [cm ⁻¹] n = 36	Bandes IR [cm ⁻¹] n = 38	Points de Gauss n = 17
-1	100	-7	1950	10	0.252362754191094
0	150	-6	2050	100	0.255197877582394
1	200	-5	2200	160	0.191542751879209
2	250	-4	2397	220	0.126425173849644
3	300	-3	2494	280	0.07735535321334741
4	350	-2	2796	330	0.04489907382534229
5	400	-1	3087	380	0.02501283456640186
6			3425	440	0.01345856933556737
7			3760	495	0.007016455573275246
			4030	545	0.003547640305300775
			4540	617	0.001737978015237359
			4950	667	0.0008223551811163857
			5370	720	0.0003734677496729497
			5925	800	0.0001608929328184595
			6390	875	0.00006425542517147573
			6990	940	0.00002256637440673820
			7650	1000	0.0
			8315	1065	
			8850	1108	
			9350	1200	
			9650	1275	
			10400	1350	
			11220	1450	
			11870	1550	
			12750	1650	
			13300	1750	
			14470	1850	
			15000	1950	
			15385	2150	
			16667	2250	
			18182	2450	
			20000	2650	
			22222	2850	
			25000	3000	
			28571	3200	
			33333	3400	
			35000	3600	
				3800	
				4000	

Tableau D.3: Grille commune utilisé pour les tables de k-distributions.

	Terre actuelle	TRAPPIST-1e	Terre primitive
N ₂	0.9996	0.9996	0.99
CO ₂	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	1.0×10^{-2}
CH ₄	1.8×10^{-6}	1.8×10^{-6}	$[1.0 \times 10^{-6}; 1.0 \times 10^{-3}]$

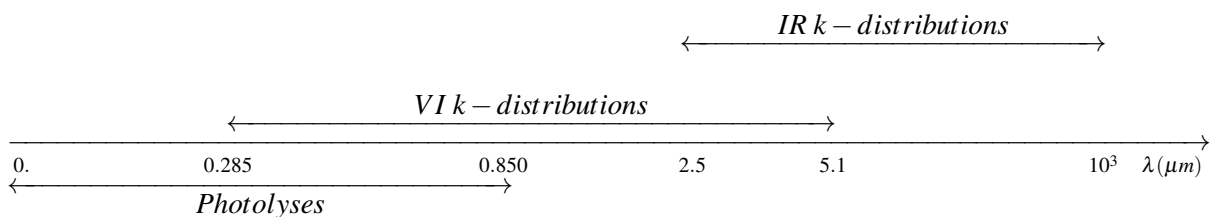
Tableau D.4: Composition des gaz constants dans les différentes tables de k-distributions [vmr].

D.5 Simulations Terre actuelle

Simulations	Photolyse		Chauffage photolyse	VI k-distributions O ₃		IR k-distributions O ₃	
	TUV	LMDG		Exo _k	LMDG	Exo _k	LMDG
E1 (Constant)	x		x				
E1b (Constant)	x						
E2 (Terrestre)	x		x				
E2b (Terrestre)	x						
E3		x	x				
E4		x	x	x			
E5		x	x		x		
E6		x	x			x	
E7		x	x				x
E8		x	x	x		x	
E9		x	x		x		x
E10 (Terrestre)	x		x		x		x

Tableau D.5: Nomenclature des différentes simulations terrestres. Les tables de taux de photolyses et chauffage sont calculées par TUV soit avec des profils d'ozone "Constant" ou "Terrestre". Les tables de k-distributions pour le transfert radiatif du module physique en absorption (VI) et émission (IR) sont calculés par Exo_k avec un profil d'ozone terrestre. Lorsque les k-distributions de O₃ en absorption sont utilisés, le chauffage des photolyses dans le module chimique est limité à 285nm, ce qui représente la longueur d'onde minimum de l'intervalle des k-distributions en absorption.

Domaine en longueur d'onde des différents calculs du transfert radiatif :



D.6 Irradiance

Simulations	E1	E1b	E2	E2b	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Fat1AU [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$]	1350	1366	1350	1366	1354	1364	1364	1354	1354	1364	1364	1364

Tableau D.6: Irradiance des différentes simulations. L'irradiance permet la mise à l'échelle du spectre stellaire pour le transfert radiatif du module physique. Elle est ajustée afin que la balance avec l'absorption dans le module chimique décrite Figure D.2 donne un valeur totale d'irradiance de $1366 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ pour la Terre actuelle. Pour le modèle de Terre primitive et de TRAPPIST-1e l'absorption dans le module chimique est négligeable et on a respectivement $1115.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ et $904 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (Gillon et al. 2017).

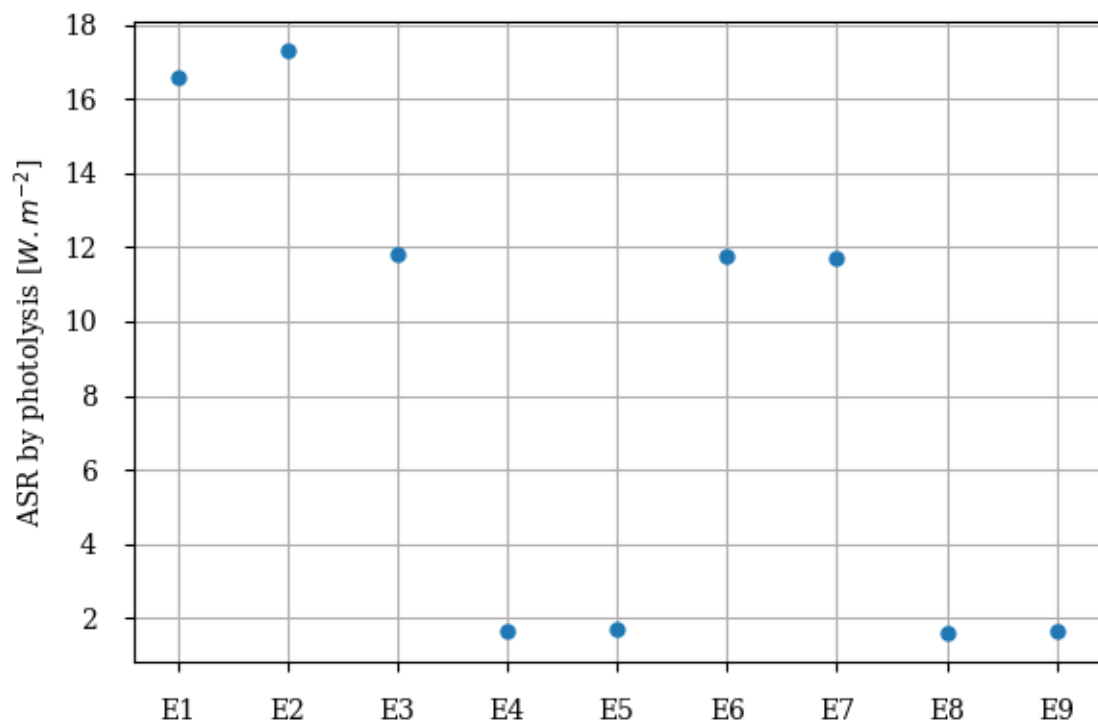


FIGURE D.2: Radiation stellaire absorbée par les photolyses pour les différentes simulations terrestres.

D.7 Simulations TRAPPIST-1e

Simulations	Gravité de surface	Rayon	Obliquité	Rotation angulaire	Irradiance
T0	TA	TA	TA	TA	TA
T1	T-1e	T-1e	TA	TA	TA
T2	TA	TA	T-1e	TA	TA
T3 (synchrone)	T-1e	T-1e	T-1e	lente	TA
T4 (synchrone)	T-1e	T-1e	T-1e	T-1e	TA
T5 (synchrone)	T-1e	T-1e	T-1e	T-1e	T-1e
T6	TA	TA	TA	TA	T-1e

Tableau D.7: Nomenclature des différentes simulations de la Terre à TRAPPIST-1e. Valeurs des paramètres Table D.8. La rotation "lente" correspond à la rotation de la Terre si elle était synchrone, soit $2 \times 10^{-7} \text{ rad.s}^{-1}$.

Paramètres	TRAPPIST-1e	Terre
Gravité de surface [m.s^{-2}]	9,12	9,81
Rayon [m]	5855130,0	6378137,0
Obliquité [°]	0,0	23,44
Rotation angulaire [rad.s^{-1}]	1.212×10^{-5}	7.272×10^{-5}
Irradiance [W.m^{-2}]	904,0	1366,0

Tableau D.8: Paramètres utilisés pour simuler TRAPPIST-1e (Gillon et al. 2017) et la Terre.

Annexe E

Traceurs

L'ajout de traceurs se fait grâce au fichier d'entrée "traceur.def". La simple déclaration des traceurs dans ce fichier permet de prendre en compte de manière cohérente les différents traceurs dans l'ensemble du code. Les traceurs dans la dynamique et la physique sont pour l'instant identiques, mais il peut être envisagé dans l'avenir de définir des traceurs uniquement transportés par la dynamique ou au contraire non transportés. En revanche, le module chimique peut d'ores et déjà réaliser une sous-sélection de traceurs. L'avantage est de limiter la taille des tableaux uniquement à la taille nécessaire et ainsi d'optimiser le temps de calcul du module chimique.

Aussi, toutes les variables possédant une dimension sur les traceurs sont ordonnées par la position des traceurs dans le fichier d'entrée "traceur.def". C'est cela qui assure la flexibilité des traceurs. De plus, il est toujours possible d'identifier dans chacune de ces variables la position d'un traceur grâce à son nom si un traitement spécifique au traceur est nécessaire, comme cela est fait pour l'eau ou avec l'ensemble des traceurs chimiques grâce à la fonction "indexchim". Le traitement spécifique d'un traceur nécessite donc d'être prudent sur la formulation de son nom. L'eau doit donc être spécifiée sous la forme "h2o_vap" et "h2o_ice" respectivement pour sa forme gaz dans l'atmosphère et solide dans les nuages et à la surface.

Une nouvelle lecture du fichier "traceur.def" est disponible grâce à l'option "#ModernTrac-v1" et permet de définir en paramètres d'entrée plusieurs options spécifiques à chaque traceur plutôt que de devoir intervenir dans le code source. Ci-dessous : une documentation détaillant la philosophie, le format et les options disponibles.

```
#ModernTrac-v1
#
# ~~~~~
# !! README !!
# ~~~~~
# Welcome, this is the modern traceur.def !
#
#     ---> DON'T TOUCH/REMOVE THE FIRST LINE OF HEADER #ModernTrac-v1 <---
#
# * You can use this area to write as many comments as you want starting lines with #.
# * You cannot have comment lines in the middle nor at the end, only at the top.
#
#
# 0. Philosophy This modern version of traceur.def gather in a single file what was
```

```

# ~~~~~ previously in traceur.def AND gases.def plus some hard-coded things.
#
# 1. Structure After the header, first line is the total number of modern tracers in
# ~~~~~ your file, ie not only tracers sent to dynamics, but also species that
# takes part in the composition, radiative transfer, chemistry, etc.
#
# Then, each line needs to start with the specie name ... and that's the
# only mandatory information ! But you can specify all the options you
# want in separate blocks following 'option=value', assuming this option
# is defined in traceur_h.F90 & initracer.F for physics, infotrac.F90
# for dynamics or chimiedata_h.F90 & calchim_asis.F90 for chemistry.
# Indeed this file is read once by dynamics, once by physics and once by
# chemistry who keep only the information needed.
#
# Note that by default a tracer listed below will be sent to dynamics
# except if you specify is_dyn=0. If nothing is given, then is_dyn=1.
# Not yet fully implemented.
#
# 3. Options. Implemented options listed below.
# ~~~~~ For dynamic see "infotrac.F90".
# For physic see "initracer.F90".
# For chemistry see "calchim_asis.F90".
#         init see "inichim_1D.F90" and "inichim_newstart.F90"
#
# Dynamic:      vadv          ! index of vertical transport schema
#               hadv          ! index of horizontal transport schema
#               tnom_transp   ! transporting fluid short name: CRisi
#
# Physic:       mmol          ! mole mass of tracer [g.mol-1]
#               aki           ! coefficient of thermal conduction
#               cpi           ! heat capacity [J.kg-1.K-1]
#               is_chim       ! 1 if tracer used in chemistry, else 0
#               is_rad        ! 1 if tracer used in radiative transfer, else 0
#               is_recomb     ! 1 if tracer used in recombining scheme, else 0
#                               (if 1, must have is_rad=1)
#               is_recomb_qset ! 1 if tracer k-corr assume predefined vmr, else 0
#                               (if 1, must have is_recomb=1)
#               is_recomb_qotf ! 1 if tracer recombination is done on-the-fly, else 0
#                               (if 1, must have is_recomb_qset=0)
#
# Chemistry:    SF_mode       ! 1 if surface set up value, else 2 sedimentation velocity
#               SF_value      ! [vmr] if SF_mode=1, else [cm.s-1]
#               prod_rate     ! if SF_mode=2 production flux [molecules.m-2.s-1]
#
#   init:       qx           ! value that initialize constant profile [vmr]
#               qxf          ! file that initialize profile [Pa,vmr] (1 line header)
#
#

```

```
#
# Random Ex :
#           4
#           n2 is_dyn=0
#           co2 cpi=450.0 is_dyn=1 mmol=44.
#           hdo hadv=14 vadv=10 tnom_transp=air
#           h2s
#
# Insert your tracers list and options below !
# ~~~~~
3
n2 is_dyn=0
co2 cpi=450.0 is_dyn=1 mmol=44.
h2s
```

Annexe F

Lecture du réseau chimique

La lecture du réseau chimique se fait dans un fichier "reactfile" situé dans le dossier chemnetwork du dossier de simulation. Il contient les réactions monomoléculaires, bimoléculaires et quadratiques. On traite maximum 2 réactifs différents et 3 produits différents. Le format pour chaque réaction est '(A50,A50,A500)' où les 50 premiers caractères contiennent le nom des réactifs, les 50 suivants contiennent le nom des produits et les 500 suivants sont dédiés aux paramètres et options. Au sein de chaque plage de caractère, il suffit de séparer les molécules, options ou paramètres par un espace ou plusieurs afin de les distinguer. L'ordre des molécules n'est pas important, mais les options et les paramètres suivent un ordre prédéfini. De plus, par défaut les chaînes de caractères des réactifs et des produits ne peuvent contenir que 5 groupes de caractères différents, c'est-à-dire 5 molécules (identiques ou non) ou 3 molécules suivie de l'option "M spe" pour les réactifs.

Options et paramètres

L'option 1, 2 ou 3 doit être spécifiée en premier et permet de choisir entre les trois formules (F.1), (F.2) et (F.3) définies dans le modèle pour le calcul des constantes de vitesse. La formule (F.1) suit la loi d'Arrhénius modifiée. Elle est majoritairement utilisée et offre un confort d'écriture ainsi qu'un temps de calcul moindre par rapport aux autres formules. La formule (F.2) permet de prendre en compte les réactions à trois corps, comme défini dans la base de données JPL (Sander et al. 2011), ainsi que certaines constantes de vitesse plus atypiques. Enfin la formule (F.3) reprend la formulation de Troe (Troe 1979, 1983; Gilbert et al. 1983) pour considérer des réseaux chimiques comme ceux de Venot et al. (2019a) et Venot et al. (2019b) dédiés aux atmosphères plus chaudes. La table (F.1) reprend les paramètres des trois formules dans l'ordre dans lequel ils doivent être spécifiés.

Densité moléculaire

La densité moléculaire [M] dans les formules correspond à la densité totale de l'atmosphère. Il est cependant possible de la substituer par la densité moléculaire d'une seule molécule en spécifiant l'option M suivie du nom de ladite molécule. Cette option doit être spécifiée dans le bloc de caractères des réactifs et après tous les autres réactifs.

Photolyse

Les réactions de photolyse nécessitent un format plus rigoureux des options et des paramètres. Les 5 premiers caractères sont réservés pour spécifier l'option 0 (choix du mode de lecture des photolyses), les 20 caractères suivants sont réservés pour spécifier le label des variables de sortie des photolyses et les 300 caractères suivants sont réservés pour les paramètres nécessaires au calcul des taux de photolyse in situ. Le calcul in situ utilise des fichiers de sections efficaces pour chaque molécule ainsi que les rapports de branchement associés. Il propose également une dépendance en température des sections efficaces avec une interpolation linéaire. Il est donc nécessaire de spécifier dans cet ordre : le nombre N de fichiers de sections efficaces en entrée, les N températures, les noms des N fichiers de sections efficaces associés aux températures et le fichier de rapport de branchement. Les sections efficaces et les rapports de branchement doivent se trouver dans le dossier "cross_sections" du "datadir". Il est aussi important d'ordonner les valeurs de température et les fichiers de sections efficaces non seulement dans le même ordre, mais aussi dans un ordre croissant en température.

Commentaire

Il est possible d'introduire des lignes vides (saut de ligne) pour plus de clarté dans l'écriture du réseau. De plus, toutes les lignes qui commencent par un point d'exclamation "!" seront ignorées. Cela permet de commenter certaines réactions du réseau ou d'introduire des commentaires pour plus de clarté.

```

1 || Quelques exemples
1 |o                o3                o2                o2
  |                1    8.0e-12    -2060.0    0.0        1          0.0
2 |h                o2                M                ho2
  |                2    4.4e-32    -1.3        0.0        7.5e-11    0.2
  |    0.0          300          0.6          0.0        0.0        1.0
  |1.0
3 |o1d              M o2                o
  |                1    3.3e-11    55.0        0.0        1          1.0
4 |o3                hv
  |                0    jo3_o                2    218  298  03_218.abs
  |03_298.abs o3_o.yld
5 |o3                hv
  |                0    jo3_o1d                2    218  298  03_218.abs
  |03_298.abs o3_o1d.yld

```

$$a \left(\frac{T}{T_0} \right)^c e^{-\frac{b}{T}} [M]^d \quad (\text{F.1})$$

$$g e^{-\frac{h}{T}} + \frac{k_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n e^{-\frac{a_0}{T}} [M]^{d_{up}}}{1 + \frac{k_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n e^{-\frac{a_0}{T}}}{k_{inf} \left(\frac{T}{T_0} \right)^m e^{-\frac{b_0}{T}}} [M]^{d_{down}}} f_c \frac{1}{\left[1 + \log_{10} \left(\frac{k_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n e^{-\frac{a_0}{T}}}{k_{inf} \left(\frac{T}{T_0} \right)^m e^{-\frac{b_0}{T}}} [M] \right) \right]^2} \quad (\text{F.2})$$

$$\frac{k_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n e^{-\frac{a_0}{T}} [M]^{d_{up}}}{1 + \frac{k_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n e^{-\frac{a_0}{T}}}{k_{inf} \left(\frac{T}{T_0} \right)^m e^{-\frac{b_0}{T}}} [M]^{d_{down}}} [F_{cent}]^X$$

$$F_{cent} = (1 - a e^{-\frac{T}{T^{***}}}) + a e^{-\frac{T}{T^*}} + e^{-\frac{T}{T^{**}}}$$

$$X = \left[1 + \frac{\log_{10} \left(\frac{k_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n e^{-\frac{a_0}{T}}}{k_{inf} \left(\frac{T}{T_0} \right)^m e^{-\frac{b_0}{T}}} [M] \right) + c}{N - d \left(\log_{10} \left(\frac{k_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n e^{-\frac{a_0}{T}}}{k_{inf} \left(\frac{T}{T_0} \right)^m e^{-\frac{b_0}{T}}} [M] \right) + c \right)} \right]^2^{-1} \quad (\text{F.3})$$

$$c = -0.4 - 0.67 \times \log_{10}(F_{cent})$$

$$N = 0.75 - 1.27 \times \log_{10}(F_{cent})$$

$$d = 0.14$$

(F.1)	a	b	c	T_0	d								
(F.2)	k_0	n	a_0	k_{∞}	m	b_0	T_0	f_c	g	h	d_{up}	d_{down}	
(F.2)	k_0	n	a_0	k_{∞}	m	b_0	T_0	a	T^{***}	T^*	T^{**}	d_{up}	d_{down}

Tableau F.1: Paramètres des formules pour le calcul des constantes de vitesse.

Annexe G

Table de photolyse

Densité de colonne atmosphérique [molecules.cm ⁻²] (altitude [km])		
n = 101		
2.151836 × 10 ²⁵ (0)	1.426461 × 10 ²³ (34)	1.531116 × 10 ²¹ (68)
1.909033 × 10 ²⁵ (1)	1.235854 × 10 ²³ (35)	1.318946 × 10 ²¹ (69)
1.689217 × 10 ²⁵ (2)	1.072673 × 10 ²³ (36)	1.134251 × 10 ²¹ (70)
1.490384 × 10 ²⁵ (3)	9.324354 × 10 ²² (37)	9.735020 × 10 ²⁰ (71)
1.311052 × 10 ²⁵ (4)	8.116588 × 10 ²² (38)	8.337405 × 10 ²⁰ (72)
1.149701 × 10 ²⁵ (5)	7.077590 × 10 ²² (39)	7.129639 × 10 ²⁰ (73)
1.004849 × 10 ²⁵ (6)	6.182687 × 10 ²² (40)	6.089589 × 10 ²⁰ (74)
8.749744 × 10 ²⁴ (7)	5.409038 × 10 ²² (41)	5.194259 × 10 ²⁰ (75)
7.591153 × 10 ²⁴ (8)	4.739184 × 10 ²² (42)	4.424240 × 10 ²⁰ (76)
6.561800 × 10 ²⁴ (9)	4.158673 × 10 ²² (43)	3.763025 × 10 ²⁰ (77)
5.647422 × 10 ²⁴ (10)	3.654482 × 10 ²² (44)	3.195636 × 10 ²⁰ (78)
4.838974 × 10 ²⁴ (11)	3.215689 × 10 ²² (45)	2.709626 × 10 ²⁰ (79)
4.136408 × 10 ²⁴ (12)	2.833802 × 10 ²² (46)	2.293973 × 10 ²⁰ (80)
3.536161 × 10 ²⁴ (13)	2.500808 × 10 ²² (47)	1.939236 × 10 ²⁰ (81)
3.023200 × 10 ²⁴ (14)	2.208699 × 10 ²² (48)	1.636871 × 10 ²⁰ (82)
2.584604 × 10 ²⁴ (15)	1.951030 × 10 ²² (49)	1.379441 × 10 ²⁰ (83)
2.209878 × 10 ²⁴ (16)	1.723317 × 10 ²² (50)	1.160407 × 10 ²⁰ (84)
1.889528 × 10 ²⁴ (17)	1.522075 × 10 ²² (51)	9.743374 × 10 ¹⁹ (85)
1.615590 × 10 ²⁴ (18)	1.343781 × 10 ²² (52)	8.172239 × 10 ¹⁹ (86)
1.381578 × 10 ²⁴ (19)	1.185471 × 10 ²² (53)	6.850573 × 10 ¹⁹ (87)
1.181478 × 10 ²⁴ (20)	1.044623 × 10 ²² (54)	5.743582 × 10 ¹⁹ (88)
1.010861 × 10 ²⁴ (21)	9.192723 × 10 ²¹ (55)	4.815881 × 10 ¹⁹ (89)
8.656641 × 10 ²³ (22)	8.078988 × 10 ²¹ (56)	4.036917 × 10 ¹⁹ (90)
7.419334 × 10 ²³ (23)	7.090201 × 10 ²¹ (57)	3.384635 × 10 ¹⁹ (91)
6.363456 × 10 ²³ (24)	6.214269 × 10 ²¹ (58)	2.838571 × 10 ¹⁹ (92)
5.460843 × 10 ²³ (25)	5.438739 × 10 ²¹ (59)	2.381266 × 10 ¹⁹ (93)
4.689925 × 10 ²³ (26)	4.753117 × 10 ²¹ (60)	1.998802 × 10 ¹⁹ (94)
4.030766 × 10 ²³ (27)	4.147912 × 10 ²¹ (61)	1.679149 × 10 ¹⁹ (95)
3.466910 × 10 ²³ (28)	3.614635 × 10 ²¹ (62)	1.411867 × 10 ¹⁹ (96)
2.983854 × 10 ²³ (29)	3.145274 × 10 ²¹ (63)	1.188463 × 10 ¹⁹ (97)
2.569678 × 10 ²³ (30)	2.732340 × 10 ²¹ (64)	1.001980 × 10 ¹⁹ (98)
2.214888 × 10 ²³ (31)	2.369870 × 10 ²¹ (65)	8.463994 × 10 ¹⁸ (99)
1.910467 × 10 ²³ (32)	2.052333 × 10 ²¹ (66)	0.000000 × 10 ⁰⁰ (100)
1.649504 × 10 ²³ (33)	1.774243 × 10 ²¹ (67)	

Angle zénithal [Degré] n = 27	Réaction de photolyse n = 17	Densité de colonne d'ozone [DU] n = 7
0	$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$	120
5	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$	180
10	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$	240
15	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$	300
20	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$	360
25	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O$	420
30	$N_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_2 + NO_3$	480
35	$HNO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + OH$	
40	$HNO_4 + h\nu \rightarrow HO_2 + NO_2$	
45	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow OH + OH$	
50	$H_2O + h\nu \rightarrow H + OH$	
55	$N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O(^1D)$	
60	$CH_3O_2H + h\nu \rightarrow CH_3O + OH$	
65	$CH_2O + h\nu \rightarrow CHO + H$	
70	$CH_2O + h\nu \rightarrow CO + H_2$	
75	$CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O$	
80	$HO_2 + h\nu \rightarrow OH + O$	
82		
84		
86		
88		
90		
91		
92		
93		
94		
95		

Tableau G.1: Dimensions de la table de photolyse.

Note : La photolyse $NO + h\nu \rightarrow N + O$ a été paramétrée dans le code d'après [Minschwaner and Siskind \(1993\)](#) pour voir des effets plus fin sur le profil d'ozone terrestre bien que cela ne soit pas nécessaire pour la modélisation plus générique de l'atmosphère d'une exoplanète.

Annexe H

Options pour le module chimique

Options	type	Détails
photochem	booléen	utilisation du module chimique
phototable	chaîne de caractère	nom du fichier de la table des taux de photolyse
ephototable	chaîne de caractère	nom du fichier de la table des taux de chauffage photochimiques
photoheat	booléen	prise en compte des taux de chauffage photochimiques
photoheat_lmax	réel	longueur d'onde maximale d'intégration du taux de chauffage photochimiques pour le calcul in situ
jonline	booléen	utilisation du calcul dans le modèle pour les taux de photolyse et les taux de chauffage photochimique
stellarflux	chaîne de caractère	nom du fichier pour le spectre stellaire utilisé pour le calcul des taux de photolyse et taux de chauffage photochimique dans le modèle
gridwfile	chaîne de caractère	nom du fichier pour la grille en longueur d'onde utilisé pour le calcul des taux de photolyse et taux de chauffage photochimique dans le modèle
monoreact	chaîne de caractère	nom du fichier pour les réactions monomoléculaires
bimolreact	chaîne de caractère	nom du fichier pour les réactions bimoléculaires
quadrareact	chaîne de caractère	nom du fichier pour les réactions quadratiques

Tableau H.1: Description des options disponibles pour le module chimique. À spécifier dans le fichier de paramètres "callphys.def" (exemple ci dessous).

```
# PHOTOCHEMISTRY: include chemical species
photochem = .true.
#phototable
phototable=jearth_tuv_FL
# Photolysis heating and wavelength limit [nm]
photoheat = .true.
photoheat_lmax = 285
# Photolysis heating table
ephototable=dTearth_tuv_FL
# Photolyse online calculation
jonline = .true.
# Stellar flux for online photolysis calculation
stellarflux = Claire_SunModern_tuv.txt
# Wavelength grid for online photolysis calculation
gridwfile = gridwfile
```

Annexe I

Configurations pour les k-coefficients

Il existe 4 configurations principales possibles décrites ci-dessous au travers d'exemple pour l'utilisation des tables de k-coefficients :

1. Une table de k-coefficients précalculée avec la combinaison de plusieurs espèces (avec ou sans dimension sur une espèce variable).
2. Une table de k-coefficients calculée au premier pas de temps.
3. Combinaison à chaque pas de temps d'une table précalculée ou calculée au premier pas de temps et de tables spécifiques à chaque espèce combinée.
4. Combinaison à chaque pas de temps de tables spécifiques à chaque espèce combinée.

I.1 Cas 1

Une table de k-coefficients a été précalculée en combinant plusieurs espèces sur une grille en points de gauss (*g.dat*), pression (*p.dat*), température (*T.dat*) et éventuellement en abondance d'une espèce variable (*Q.dat*). Cette table est dans les fichiers *corrk_gcm_IR.dat* et *corrk_gcm_VI.dat*. On définit de manière cohérente les fichiers *Q.dat* et *gases.def*, par exemple :

<i>"Q.dat"</i>	<i>"gases.def"</i>
4	# gases
N2_	4
CO2	N2_
CH4	CO2
H2O	CH4
7	H2O
1.00e-7	0.9996
1.00e-6	0.0004
1.00e-5	0.000002
1.00e-4	-1
1.00e-3	# First line is number of gases
1.00e-2	# Followed by gas names (always 3 characters)
1.00e-1	# and then mixing ratios.
	# mixing ratio -1 means the gas is variable.

I.2 Cas 2

Une table de k-coefficients peut être calculée au premier pas de temps à l'aide d'une combinaison de tables spécifiques à chaque espèce combinée mais également d'une table précalculée. Les options **is_rad**, **is_recomb** et **is_recomb_qset** sont utilisées dans le fichier *traceur.def*. Ce sont des options binaires qui prennent la valeur 1 pour l'activer.

is_rad permet de définir l'ensemble des espèces impliqués dans les k-coefficients, provenant d'une table précalculée ou spécifique à l'espèce.

is_recomb permet de définir si l'espèce est présent dans la table précalculée ou s'il existe des fichiers *corrk_gcm_IR_spe.dat* et *corrk_gcm_VI_spe.dat* qui doivent être combinées.

is_recomb_qset permet de définir si la combinaison utilise la valeur par défaut (1.0) d'abondance pour la combinaison ou un profil d'entrée (non configuré, seule la valeur par défaut est utilisable pour l'instant).

Exemple d'une table précalculée contenant N₂, CO₂ et H₂O variable avec laquelle est créée une nouvelle table au premier pas de temps par combinaison avec une table de O₃, et qui sera utilisée tout au long de la simulation :

```
n2          is_rad=1
coo         is_rad=1
h2o_vap    is_rad=1
o3         is_rad=1  is_recomb=1  is_recomb_qset=1
```

Même exemple où l'ensemble des espèces sont combinées au premier pas de temps à l'aide de tables spécifiques à chaque espèce :

```
n2          is_rad=1  is_recomb=1  is_recomb_qset=1
coo         is_rad=1  is_recomb=1  is_recomb_qset=1
h2o_vap    is_rad=1  is_recomb=1  is_recomb_qset=1
o3         is_rad=1  is_recomb=1  is_recomb_qset=1
```

I.3 Cas 3

Il est possible de combiner à chaque pas de temps des tables spécifiques à certaine espèce à l'aide de l'abondance calculée par le modèle à chaque pas de temps de ces espèces. L'option **is_recomb_qotf** est utilisée à la place de **is_recomb_qset**.

Exemple d'une table précalculée contenant N₂, CO₂ et H₂O variable avec laquelle est créée une nouvelle table à chaque pas de temps par combinaison avec une table de O₃ grâce à l'abondance calculée par le modèle :

```
n2                is_rad=1
coo                is_rad=1
h2o_vap           is_rad=1
o3                is_rad=1  is_recomb=1  is_recomb_qotf=1
```

Même exemple où la table précalculée est combinées au premier pas de temps à l'aide de tables spécifiques à chaque espèce avant d'être utilisée pour la combinaison à chaque pas de temps avec la table de O₃:

```
n2                is_rad=1  is_recomb=1  is_recomb_qset=1
coo                is_rad=1  is_recomb=1  is_recomb_qset=1
h2o_vap           is_rad=1  is_recomb=1  is_recomb_qset=1
o3                is_rad=1  is_recomb=1  is_recomb_qotf=1
```

I.4 Cas 4

Si toutes les espèces sont indiquées pour la combinaison à chaque pas de temps, alors aucune table précalculée n'est nécessaire, par exemple :

```
n2                is_rad=1  is_recomb=1  is_recomb_qotf=1
coo                is_rad=1  is_recomb=1  is_recomb_qotf=1
h2o_vap           is_rad=1  is_recomb=1  is_recomb_qotf=1
o3                is_rad=1  is_recomb=1  is_recomb_qotf=1
```

Bibliographie

- Adachi, H., N. Basco, and D. James (1981, 12). The acetyl radicals $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ and $\text{CD}_3\text{CO}\cdot$ studied by flash photolysis and kinetic spectroscopy. *International Journal of Chemical Kinetics* 13, 1251 – 1276.
- Agol, E., C. Dorn, S. L. Grimm, M. Turbet, E. Ducrot, L. Delrez, M. Gillon, B.-O. Demory, A. Burdanov, K. Barkaoui, et al. (2021). Refining the transit-timing and photometric analysis of trappist-1: masses, radii, densities, dynamics, and ephemerides. *The planetary science journal* 2(1), 1.
- Al-Refaie, A., Q. Changeat, I. Waldmann, and G. Tinetti (2019, 12). Taurex iii: A fast, dynamic and extendable framework for retrievals.
- Allen, M., Y. Yung, and G. Gladstone (1992, 12). The relative abundance of ethane to acetylene in the jovian stratosphere. *Icarus* 100, 527–33.
- Ambartsumian-v (1934). The effect of the absorption lines on the radiative equilibrium of the outer layers of the stars. *Publ. Obs. Astron. Univ. Leningrad*, 6, 7–18.
- Amundsen, D., P. Tremblin, J. Manners, I. Baraffe, and N. Mayne (2017, 02). Treatment of overlapping gaseous absorption with the correlated-k method in hot jupiter and brown dwarf atmosphere models. *Astronomy Astrophysics* 598.
- Anglada-Escudé, G., P. J. Amado, J. Barnes, Z. M. Berdiñas, R. P. Butler, G. A. Coleman, I. de La Cueva, S. Dreizler, M. Endl, B. Giesers, et al. (2016). A terrestrial planet candidate in a temperate orbit around proxima centauri. *Nature* 536(7617), 437–440.
- Anisman, L. O., B. Edwards, Q. Changeat, O. Venot, A. F. Al-Refaie, A. Tsiaras, and G. Tinetti (2020). Wasp-117 b: An eccentric hot saturn as a future complex chemistry laboratory. *The Astronomical Journal* 160(5), 233.
- Arnaud, E. and C. H. Eyles (2002). Glacial influence on neoproterozoic sedimentation: the smalfjord formation, northern norway. *Sedimentology* 49(4), 765–788.
- Arney, G., S. Domagal-Goldman, V. Meadows, E. Wolf, E. Schwieterman, B. Charnay, M. Claire, E. Hébrard, and M. G. Trainer (2016, 10). The pale orange dot: The spectrum and habitability of hazy archean earth. *Astrobiology* 16.
- Arteta, J. (2005, November). *Etude de l'impact du mécanisme chimique et des taux de photolyse "online" sur les simulations 3D d'épisodes de pollution régionale. (Exercice ESCOMPTE d'intercomparaison de modèles)*. Theses, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- Ashfold, M., M. Fullstone, G. Hancock, and G. Ketley (1981, 02). Singlet methylene kinetics. *Chemical Physics* 55, 245–257.

- Atkinson, R., D. Baulch, R. Cox, R. F. Hampson Jr, J. Kerr, and J. Troe (1989). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement iii. iupac subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 18(2), 881–1097.
- Awramik, S., J. Schopf, and M. Walter (1983). Filamentous fossil bacteria from the archeon of western australia. In *Developments in Precambrian Geology*, Volume 7, pp. 249–266. Elsevier.
- Bachan, A. and L. R. Kump (2015). The rise of oxygen and siderite oxidation during the lomagundi event. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112(21), 6562–6567.
- Banyard, S., C. Canosa-Mas, M. Ellis, H. Frey, and R. Walsh (1980, 01). Keten photochemistry. some observations on the reactions and reactivity of triplet methylene. *Journal of The Chemical Society, Chemical Communications*.
- Barstow, J. and P. Irwin (2016, 05). Habitable worlds with jwst: transit spectroscopy of the trappist-1 system? *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters* 461.
- Barstow, J. K., Q. Changeat, R. Garland, M. R. Line, M. Rocchetto, and I. P. Waldmann (2020). A comparison of exoplanet spectroscopic retrieval tools. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 493(4), 4884–4909.
- Bartlett, B. C. and D. J. Stevenson (2016). Analysis of a precambrian resonance-stabilized day length. *Geophysical Research Letters* 43(11), 5716–5724.
- Batalha, N. E., A. Mandell, K. Pontoppidan, K. B. Stevenson, N. K. Lewis, J. Kalirai, N. Earl, T. Greene, L. Albert, and L. D. Nielsen (2017). Pandexo: a community tool for transiting exoplanet science with jwst & hst. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific* 129(976), 064501.
- Baughcum, S. and R. Oldenberg (1983, 04). Measurement of the $c_2(a^3 \Pi_u)$ and $c_2(X^1 \Sigma_g^+)$ disappearance rates with o₂ from 298 to 1300 kelvin. pp. 257–266.
- Baulch, D., C. Bowman, C. Cobos, R. Cox, T. Just, J. Kerr, M. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R. Walker, and J. Warnatz (2005, 09). Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement ii. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 34.
- Baulch, D., C. Cobos, R. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J. Kerr, M. Pilling, J. Troe, R. Walker, and J. Warnatz (1994). Evaluated kinetic data for combustion modelling. pp. 111–125.
- Baulch, D., C. Cobos, R. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J. Kerr, M. Pilling, J. Troe, J. Warnatz, and R. Walker (1992, 05). Evaluated kinetic data for combustion modeling. *J.Phys.Chem.Ref.Data* 21 (1992) 3, pp. 411-734 21.
- Becker, K., B. Engelhardt, P. Wiesen, and K. Bayes (1989, 01). Rate constants for $ch(X^2 \Pi)$ reactions at low total pressures. *Chemical Physics Letters* 154, 342–348.
- Beichman, C., B. Benneke, H. Knutson, R. Smith, P.-O. Lagage, C. Dressing, D. Latham, J. Lunine, S. Birkmann, P. Ferruit, et al. (2014). Observations of transiting exoplanets with the james webb space telescope (jwst). *Publications of the Astronomical Society of the Pacific* 126(946), 1134.
- Bekker, A. and H. Holland (2012). Oxygen overshoot and recovery during the early paleoproterozoic. *Earth and Planetary Science Letters* 317, 295–304.

- Bekker, A., H. Holland, P.-L. Wang, D. Rumble, H. Stein, J. Hannah, L. Coetzee, and N. Beukes (2004, 02). Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature* 427, 117–20.
- Benneke, B. and S. Seager (2013). How to distinguish between cloudy mini-neptunes and water/volatile-dominated super-earths. *The Astrophysical Journal* 778(2), 153.
- Benson, S. W. and G. R. Haugen (1967). The mechanism of the high temperature reaction of atomic hydrogen with acetylene over an extended pressure and temperature range. *J. Chem. Phys.* 71, 4404–4411.
- Berman, M., J. Fleming, A. Harvey, and M. Lin (1982, 02). Temperature dependence of ch radical reactions with o₂, no, co and co₂. *Symposium (International) on Combustion* 19.
- Boutle, I., N. Mayne, B. Drummond, J. Manners, J. Goyal, F. Lambert, D. Acreman, and P. Earnshaw (2017, 02). Exploring the climate of proxima b with the met office unified model. *Astronomy Astrophysics* 601.
- Boutle, I., N. Mayne, B. Drummond, J. Manners, J. Goyal, F. Lambert, D. Acreman, and P. Earnshaw (2018, 09). Exploring the climate of proxima b with the met office unified model (corrigendum). *Astronomy Astrophysics* 617, C1.
- Bowring, S. A. and I. S. Williams (1999). Priscoan (4.00–4.03 ga) orthogneisses from northwestern canada. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 134(1), 3–16.
- Braam, M., F. F. van der Tak, K. L. Chubb, and M. Min (2021). Evidence for chromium hydride in the atmosphere of hot jupiter wasp-31b. *Astronomy & Astrophysics* 646, A17.
- Brasier, M., N. McLoughlin, O. Green, and D. Wacey (2006). A fresh look at the fossil evidence for early archaean cellular life. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 361(1470), 887–902.
- Brasseur, G. and S. Solomon (2005, 01). *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*.
- Brown, A., S. Milton, M. Cullen, B. Golding, J. Mitchell, and A. Shelly (2012, 12). Unified modeling and prediction of weather and climate: A 25-year journey. *Bulletin of the American Meteorological Society* 93, 1865–1877.
- Brown, R. and A. Laufer (1982, 01). Calculation of activation energies for hydrogen-atom abstractions by radicals containing carbon triple bonds. *The Journal of Physical Chemistry* 85.
- Brune, W. H., J. J. Schwab, and J. Anderson (1983). Laser magnetic resonance, resonance fluorescence, resonance absorption studies of the reaction kinetics of atomic oxygen+ hydroxyl. fwardw. atomic hydrogen+ molecular oxygen, atomic oxygen+ perhydroxyl. fwardw. hydroxyl+ molecular oxygen, atomic nitrogen+ hydroxyl. fwardw. atomic hydrogen+ nitric oxide, atomic nitrogen+ perhydroxyl. fwardw. products at 300 k between 1 and 5 torr. *The Journal of Physical Chemistry* 87(22), 4503–4514.
- Burdanov, A., S. Lederer, M. Gillon, L. Delrez, E. Ducrot, J. de Wit, E. Jehin, A. Triaud, C. Lidman, L. Spitler, et al. (2019). Ground-based follow-up observations of trappist-1 transits in the near-infrared. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 487(2), 1634–1652.
- Burgasser, A. J. and E. E. Mamajek (2017). On the age of the trappist-1 system. *The Astrophysical Journal* 845(2), 110.

- Burkholder, J. B., S. P. Sander, J. Abbatt, J. R. Barker, R. E. Huie, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, V. L. Orkin, D. M. Wilmoth, and P. H. Wine (2015). Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, evaluation number 18. *Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology Pasadena, CA, JPL Publication 15-10*, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
- Burkholder, J. B., R. K. Talukdar, A. Ravishankara, and S. Solomon (1993). Temperature dependence of the hno₃ uv absorption cross sections. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 98(D12), 22937–22948.
- Butler, J., J. Fleming, L. Goss, and M. Lin (1981). Kinetics of ch radical reactions with selected molecules at room temperature. *Chemical Physics* 56, 355–365.
- Böhland, T., S. Döbē, F. Temps, and H. Wagner (1985, 10). Kinetics of the reactions between ch₂(X³B₁)-radicals and saturated hydrocarbons in the temperature range 296 k ≤ t ≤ 707 k. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 89, 1110 – 1116.
- Cadeau, P., D. Jézéquel, C. Leboulanger, É. Fouilland, E. Le Floc’h, C. Chaduteau, V. Milesi, J. Gué-lard, G. Sarazin, A. Katz, et al. (2020). Carbon isotope evidence for large methane emissions to the proterozoic atmosphere. *Scientific reports* 10(1), 1–13.
- Caldas, A., J. Leconte, F. Selsis, I. Waldmann, P. Bordé, M. Rocchetto, and B. Charnay (2019, 02). Effects of a fully 3d atmospheric structure on exoplanet transmission spectra: Retrieval biases due to day-night temperature gradients. *Astronomy Astrophysics* 623.
- Campbell, I. and C. Gray (1973, 02). Rate constants for o(3p) recombination and association with n(4s). *Chemical Physics Letters* 18, 607–609.
- Cann, G., A. Al-Refaie, I. Waldmann, D. Walton, and J.-P. Muller (2020). Ares: A mars model retrieval framework for exomars trace gas orbiter nomad solar occultation measurements. *arXiv preprint arXiv:2007.13458*.
- Cariolle, D., P. Moinat, H. Teyssèdre, L. Giraud, B. Josse, and F. Lefèvre (2017, 04). Asis v1.0: An adaptive solver for the simulation of atmospheric chemistry. *Geoscientific Model Development* 10, 1467–1485.
- Catling, D., K. Zahnle, and C. McKay (2001, 09). Biogenic methane, hydrogen escape, and the irreversible oxidation of early earth. *Science (New York, N.Y.)* 293, 839–43.
- Catling, D. C. and K. J. Zahnle (2020). The archean atmosphere. *Science Advances* 6(9), eaax1420.
- Chan, W., G. Cooper, and C. Brion (1993). The electronic spectrum of carbon dioxide. discrete and continuum photoabsorption oscillator strengths (6–203 ev). *Chemical Physics* 178(1), 401–413.
- Chandra, S., E. L. Fleming, M. R. Schoeberl, and J. J. Barnett (1990). Monthly mean global climatology of temperature, wind, geopotential height and pressure for 0–120 km. *Advances in Space Research* 10(6), 3–12.
- Changeat, Q., A. Al-Refaie, L. V. Mugnai, B. Edwards, I. P. Waldmann, E. Pascale, and G. Tinetti (2020). Alfnor: A retrieval simulation of the ariel target list. *The Astronomical Journal* 160(2), 80.
- Changeat, Q., B. Edwards, I. Waldmann, and G. Tinetti (2019). Toward a more complex description of chemical profiles in exoplanet retrievals: A two-layer parameterization. *The Astrophysical Journal* 886(1), 39.

-
- Charnay, B., F. Forget, R. Wordsworth, J. Leconte, E. Millour, F. Codron, and A. Spiga (2013, 09). Exploring the faint young sun problem and the possible climates of the archaic earth with a 3-d gcm. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 118.
- Charnay, B. and S. Lebonnois (2012). Two boundary layers in titan's lower troposphere inferred from a climate model. *Nature Geoscience* 5(2), 106–109.
- Chen, F., D. L. Judge, C. Y. Robert Wu, J. Caldwell, H. P. White, and R. Wagener (1991). High-resolution, low-temperature photoabsorption cross sections of C_2H_2 , PH_3 , ASH_3 , and GeH_4 , with application to saturn's atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Planets* 96(E2), 17519–17527.
- Chen, F. and C. Wu (2004). Temperature-dependent photoabsorption cross sections in the vuv-uv region. i. methane and ethane. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 85(2), 195–209.
- Chen, H., E. Wolf, R. Kopparapu, S. Domagal-Goldman, and D. Horton (2018, 11). Biosignature anisotropy modeled on temperate tidally locked m-dwarf planets. *The Astrophysical Journal* 868, L6.
- Chen, Y.-J., W. Chen, Q. Li, M. Santosh, and J. Li (2019, 01). Discovery of the huronian glaciation event in china: Evidence from glaciogenic diamictites in the hutuo group in wutai shan. *Precambrian Research* 320, 1–12.
- Christensen, L., M. Okumura, S. Sander, R. Salawitch, G. Toon, B. Şen, J.-F. Blavier, and K. Jucks (2002, 05). Kinetics of $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$: Implications for stratospheric H_2O_2 . *Geophysical Research Letters* 29.
- Chung, C.-Y., E. P. Chew, B.-M. Cheng, M. Bahou, and Y.-P. Lee (2001). Temperature dependence of absorption cross-section of H_2O , HOD , and D_2O in the spectral region 140–193nm. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 467-468, 1572–1576.
- Claire, M., D. C. Catling, and K. J. Zahnle (2006, 12). Biogeochemical modelling of the rise in atmospheric oxygen. *Geobiology* 4, 239 – 269.
- Claire, M., J. Sheets, V. Meadows, M. Cohen, I. Ribas, and D. Catling (2012, 09). The evolution of solar flux from 0.1 nm to 160 m: Quantitative estimates for planetary studies. *Astrophysical Journal* 757.
- Coleman, A. P. (1907). A lower huronian ice age. *American Journal of Science* s4-23(135), 187–192.
- Collins, W. D., P. J. Rasch, B. A. Boville, J. J. Hack, J. R. McCaa, D. L. Williamson, J. T. Kiehl, B. Briegleb, C. Bitz, S.-J. Lin, et al. (2004). Description of the near community atmosphere model (cam 3.0). *NCAR Tech. Note NCAR/TN-464+ STR 226*, 1326–1334.
- Cowan, N., T. Greene, D. Angerhausen, N. Batalha, M. Clampin, K. Colon, I. Crossfield, J. Fortney, B. Gaudi, J. Harrington, N. Iro, C. Lillie, J. Linsky, M. Lopez-Morales, A. Mandell, K. Stevenson, and o. SAG-X (2015, 01). Characterizing transiting planet atmospheres through 2025. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific* 127.
- Crowe, S. A., L. N. DOssing, N. J. Beukes, M. Bau, S. J. Kruger, R. Frei, and D. E. Canfield (2013). Atmospheric oxygenation three billion years ago. *Nature* 501(7468), 535–538.
- Cubillos, P. E. and J. Blečić (2021). The pyrat bay framework for exoplanet atmospheric modelling: a population study of hubble/wfc3 transmission spectra. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 505(2), 2675–2702.

- Curry, J. A., J. L. Schramm, and E. E. Ebert (1995). Sea ice-albedo climate feedback mechanism. *Journal of Climate* 8(2), 240–247.
- Dahlback, A. and K. Stamnes (1991). A new spherical model for computing the radiation field available for photolysis and heating at twilight. *Planetary and Space Science* 39(5), 671–683.
- Darwin, D. and C. Moore (1995, 09). Reaction rate constants (295 k) for 3ch₂ with h₂s, so₂, and no₂: Upper bounds for rate constants with less reactive partners. *The Journal of Physical Chemistry* 99, 13467–13470.
- de Wit, J., H. R. Wakeford, M. Gillon, N. K. Lewis, J. A. Valenti, B.-O. Demory, A. J. Burgasser, A. Burdanov, L. Delrez, E. Jehin, et al. (2016). A combined transmission spectrum of the earth-sized exoplanets trappist-1 b and c. *Nature* 537(7618), 69–72.
- De Wit, J., H. R. Wakeford, N. K. Lewis, L. Delrez, M. Gillon, F. Selsis, J. Leconte, B.-O. Demory, E. Bolmont, V. Bourrier, et al. (2018). Atmospheric reconnaissance of the habitable-zone earth-sized planets orbiting trappist-1. *Nature Astronomy* 2(3), 214–219.
- Delrez, L., M. Gillon, A. Triaud, B.-O. Demory, J. De Wit, J. Ingalls, E. Agol, E. Bolmont, A. Burdanov, A. Burgasser, et al. (2018). Early 2017 observations of trappist-1 with spitzer. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 475(3), 3577–3597.
- Demore, W., S. Sander, D. Golden, R. Hampson, M. Kurylo, C. Howard, A. Ravishankara, C. Kolb, and M. Molina (1997, 02). Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. *JPL Publication* 90.
- Demore, W. B., D. M. Golden, R. F. Hampson, C. J. Howard, M. J. Kurylo, M. J. Molina, A. Ravishankara, and S. P. Sander (1992). Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, evaluation number 10. *Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology Pasadena, CA, JPL Publication* 92-20.
- Demore, W. B., D. M. Golden, R. F. Hampson, C. J. Howard, M. J. Kurylo, M. J. Molina, A. Ravishankara, and S. P. Sander (1994). Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, evaluation number 11. *Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology Pasadena, CA, JPL Publication* 94-26.
- Donovan, R. and D. Husain (1970, 08). Recent advances in the chemistry of electronically excited atoms. *Chemical Reviews* 70.
- Drummond, B., E. Hébrard, N. J. Mayne, O. Venot, R. J. Ridgway, Q. Changeat, S.-M. Tsai, J. Manners, P. Tremblin, N. L. Abraham, et al. (2020). Implications of three-dimensional chemical transport in hot jupiter atmospheres: Results from a consistently coupled chemistry-radiation-hydrodynamics model. *Astronomy & Astrophysics* 636, A68.
- Drummond, B., N. Mayne, I. Baraffe, P. Tremblin, J. Manners, D. Amundsen, J. Goyal, and D. Acreman (2018a, 01). The effect of metallicity on the atmospheres of exoplanets with fully coupled 3d hydrodynamics, equilibrium chemistry, and radiative transfer. *Astronomy Astrophysics* 612.
- Drummond, B., N. Mayne, J. Manners, A. L. Carter, I. A. Boutle, I. Baraffe, É. Hébrard, P. Tremblin, D. K. Sing, D. S. Amundsen, et al. (2018c). Observable signatures of wind-driven chemistry with a fully consistent three-dimensional radiative hydrodynamics model of hd 209458b. *The Astrophysical Journal Letters* 855(2), L31.

- Drummond, B., N. J. Mayne, J. Manners, I. Baraffe, J. Goyal, P. Tremblin, D. K. Sing, and K. Kohary (2018b). The 3d thermal, dynamical, and chemical structure of the atmosphere of hd 189733b: Implications of wind-driven chemistry for the emission phase curve. *The Astrophysical Journal* 869(1), 28.
- Ducrot, E., M. Gillon, L. Delrez, E. Agol, P. Rimmer, M. Turbet, M. Günther, B.-O. Demory, A. Triaud, E. Bolmont, et al. (2020). Trappist-1: Global results of the spitzer exploration science program red worlds. *Astronomy & Astrophysics* 640, A112.
- Ducrot, E., M. Sestovic, B. Morris, M. Gillon, A. Triaud, J. De Wit, D. Thimmarayappa, E. Agol, Y. Almaleaky, A. Burdanov, et al. (2018). The 0.8–4.5 μm broadband transmission spectra of trappist-1 planets. *The Astronomical Journal* 156(5), 218.
- Dutkiewicz, A., H. Volk, S. George, J. Ridley, and R. Buick (2006, 06). Biomarkers from huronian oil-bearing fluid inclusions: An uncontaminated record of life before the great oxidation event. *Geology* 34.
- Evans, D., N. J. Beukes, and J. L. Kirschvink (1997). Low-latitude glaciation in the palaeoproterozoic era. *Nature* 386(6622), 262–266.
- Eymet, V., C. Coustet, and B. Piaud (2016, jan). kspectrum: an open-source code for high-resolution molecular absorption spectra production. *Journal of Physics: Conference Series* 676, 012005.
- Fahr, A., A. Laufer, R. Klein, and W. Braun (1991, 04). Reaction rate determinations of vinyl radical reactions with vinyl, methyl, and hydrogen atoms. *The Journal of Physical Chemistry* 95.
- Fally, S., A. Vandaele, M. Carleer, C. Hermans, A. Jenouvrier, M.-F. Mérienne, B. Coquart, and R. Colin (2000). Fourier transform spectroscopy of the o₂ herzberg bands. iii. absorption cross sections of the collision-induced bands and of the herzberg continuum. *Journal of Molecular Spectroscopy* 204(1), 10–20.
- Farquhar, J., M. Peters, D. Johnston, H. Strauss, A. Masterson, U. Wiechert, and A. Kaufman (2007, 11). Isotopic evidence for mesoarchaeon anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry. *Nature* 449, 706–9.
- Faucher, T. J., M. Turbet, D. E. Sergeev, N. J. Mayne, A. Spiga, L. Sohl, P. Saxena, R. Deitrick, G. Gilli, S. D. Domagal-Goldman, et al. (2021). Trappist habitable atmosphere intercomparison (thai) workshop report. *The Planetary Science Journal* 2(3), 106.
- Fenimore, C. (1969, 12). Destruction of methane in water gas by reaction of ch₃ with oh radicals. *Symposium (international) on Combustion* 12, 463–467.
- Forget, F., F. Hourdin, R. Fournier, C. Hourdin, O. Talagrand, M. Collins, S. R. Lewis, P. L. Read, and J.-P. Huot (1999). Improved general circulation models of the martian atmosphere from the surface to above 80 km. *Journal of Geophysical Research: Planets* 104(E10), 24155–24175.
- Forget, F., R. Wordsworth, E. Millour, J.-B. Madeleine, L. Kerber, J. Leconte, E. Marcq, and R. M. Haberle (2012, 10). 3d modelling of the early martian climate under a denser co₂ atmosphere: Temperatures and co₂ ice clouds. *Icarus* 222.
- Friedrichs, G., J. Herbon, D. Davidson, and R. Hanson (2002, 11). Quantitative detection of hco behind shock waves: The thermal decomposition of hco. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 5778–5788.

- Furnes, H., N. R. Banerjee, K. Muehlenbachs, H. Staudigel, and M. de Wit (2004). Early life recorded in Archean pillow lavas. *Science* 304(5670), 578–581.
- Gaillard, F., B. Scaillet, and N. Arndt (2011, 10). Atmospheric oxygenation caused by a change in volcanic degassing pressure. *Nature* 478, 229–32.
- Garate-Lopez, I. and S. Lebonnois (2018). Latitudinal variation of clouds' structure responsible for Venus' cold collar. *Icarus* 314, 1–11.
- Gebauer, S., J. Grenfell, R. Lehmann, and H. Rauer (2018, 07). Evolution of earth-like planetary atmospheres around M dwarf stars: Assessing the atmospheres and biospheres with a coupled atmosphere biogeochemical model. *Astrobiology* 18, 856–872.
- Gebauer, S., J. Grenfell, J. Stock, R. Lehmann, M. Godolt, P. Von Paris, and H. Rauer (2017, 01). Evolution of earth-like extrasolar planetary atmospheres: Assessing the atmospheres and biospheres of early earth analog planets with a coupled atmosphere biogeochemical model. *Astrobiology* 17.
- Gibson, S., H. Gies, A. Blake, D. McCoy, and P. Rogers (1983). Temperature dependence in the Schumann-Runge photoabsorption continuum of oxygen. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 30(5), 385–393.
- Giguere, P. and W. Huebner (1978, 06). A model of comet comae. i - gas-phase chemistry in one dimension. *The Astrophysical Journal* 223, 638–654.
- Gilbert, R., K. Luther, and J. Troe (1983). Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. ii. weak collision rate constants. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 87(2), 169–177.
- Gilli, G., F. Forget, A. Spiga, T. Navarro, E. Millour, L. Montabone, A. Kleinböhl, D. Kass, D. McCleese, and J. Schofield (2020). Impact of gravity waves on the middle atmosphere of Mars: A non-orographic gravity wave parameterization based on global climate modeling and MCS observations. *Journal of Geophysical Research: Planets* 125(3), e2018JE005873.
- Gillon, M., E. Jehin, S. Lederer, L. Delrez, J. De Wit, A. Burdanov, V. Van Grootel, A. Burgasser, A. Triaud, C. Opitom, B.-O. Demory, D. Sahu, D. Bardalez Gagliuffi, P. Magain, and D. Queloz (2016, 05). Temperate earth-sized planets transiting a nearby ultracool dwarf star. *Nature* 533.
- Gillon, M., A. Triaud, B.-O. Demory, E. Jehin, E. Agol, K. Deck, S. Lederer, J. De Wit, A. Burdanov, J. Ingalls, E. Bolmont, J. Leconte, S. Raymond, F. Selsis, M. Turbet, K. Barkaoui, A. Burgasser, M. Burleigh, S. Carey, and D. Queloz (2017, 02). Seven temperate terrestrial planets around the nearby ultracool dwarf star TRAPPIST-1. *Nature* 542, 456–460.
- Gladstone, G. (1983, 01). Radiative transfer and photochemistry in the upper atmosphere of Jupiter. *Calif. Inst. of Technol., Pasadena*, Ph.D. thesis.
- Gladstone, G. R., M. Allen, and Y. Yung (1996). Hydrocarbon photochemistry in the upper atmosphere of Jupiter. *Icarus* 119(1), 1–52.
- Goldblatt, C., T. M. Lenton, and A. Watson (2006, 11). Bistability of atmospheric oxygen and the Great Oxidation. *Nature* 443, 683–6.
- Gordon, I., L. S. Rothman, J. S. Wilzewski, R. V. Kochanov, C. Hill, Y. Tan, and P. Wcislo (2016). HITRAN2016: new and improved data and tools towards studies of planetary atmospheres. pp. 421–13.

-
- Graham, R. A. and H. S. Johnston (1978). The photochemistry of the nitrate radical and the kinetics of the nitrogen pentoxide-ozone system. *The Journal of Physical Chemistry* 82(3), 254–268.
- Grimm, S., B.-O. Demory, M. Gillon, C. Dorn, E. Agol, A. Burdanov, L. Delrez, M. Sestovic, A. Triaud, M. Turbet, E. Bolmont, A. Caldas, J. De Wit, E. Jehin, J. Leconte, S. Raymond, V. Grootel, A. Burgasser, S. Carey, and D. Queloz (2018, 02). The nature of the trappist-1 exoplanets. *Astronomy Astrophysics* 613.
- Guerlet, S., A. Spiga, M. Sylvestre, M. Indurain, T. Fouchet, J. Leconte, E. Millour, R. Wordsworth, M. Capderou, B. Bézard, et al. (2014). Global climate modeling of saturn’s atmosphere. part i: Evaluation of the radiative transfer model. *Icarus* 238, 110–124.
- Guilluy, G., A. Gressier, S. Wright, A. Santerne, A. Y. Jaziri, B. Edwards, Q. Changeat, D. Modirrousta-Galian, N. Skaf, A. Al-Refaie, et al. (2020). Ares iv: Probing the atmospheres of the two warm small planets hd 106315c and hd 3167c with the hst/wfc3 camera. *The Astronomical Journal* 161(1), 19.
- Hampson and D. Garvin (1977). Reaction rate and photochemical data for atmospheric chemistry. *Natl. Bur. Stand. Spec. Publ. No. 513*.
- Harada, M., E. Tajika, and Y. Sekine (2015, 06). Transition to an oxygen-rich atmosphere with an extensive overshoot triggered by the paleoproterozoic snowball earth. *Earth and Planetary Science Letters* 419.
- Hardisty, D. S., Z. Lu, N. J. Planavsky, A. Bekker, P. Philippot, X. Zhou, and T. W. Lyons (2014). An iodine record of paleoproterozoic surface ocean oxygenation. *Geology* 42(7), 619–622.
- Harland, W. (1964). Critical evidence for a great infra-cambrian glaciation. *Geologische Rundschau* 54(1), 45–61.
- Hinshelwood, C. N. and N. V. Sidgwick (1926). On the theory of unimolecular reactions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 113(763), 230–233.
- Hodgskiss, M., P. Crockford, Y. Peng, B. Wing, T. Horner, and M. Thiemens (2019, 08). A productivity collapse to end earth’s great oxidation. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 116.
- Hoffman, P. F., D. S. Abbot, Y. Ashkenazy, D. I. Benn, J. J. Brocks, P. A. Cohen, G. M. Cox, J. R. Creveling, Y. Donnadieu, D. H. Erwin, et al. (2017). Snowball earth climate dynamics and cryogenian geology-geobiology. *Science Advances* 3(11), e1600983.
- Holland, H. and A. Bekker (2012, 02). Oxygen overshoot and recovery during the paleoproterozoic. *Earth and Planetary Science Letters* 317–318.
- Holland, H. D. (2006). The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 361(1470), 903–915.
- Homann, K. and H. Schweinfurth (1981, 07). Kinetics and mechanism of hydrocarbon formation in the system c₂h₂/h. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 85, 569 – 577.
- Hoyermann, K., N. Loftfield, R. Sievert, and H. Wagner (1981, 12). Mechanisms and rates of the reactions of ch₃o and ch₂oh radicals with h atoms. *Symposium (International) on Combustion* 18, 831–842.

- Huebner, W. and P. Giguere (1980, 07). A model of comet comae. ii - effects of solar photodissociative ionization. *Astrophys. J.* 238.
- Huntington, T. G. (2006). Evidence for intensification of the global water cycle: Review and synthesis. *Journal of Hydrology* 319(1-4), 83–95.
- Isley, A. E. (1995). Hydrothermal plumes and the delivery of iron to banded iron formation. *The Journal of Geology* 103(2), 169–185.
- Isley, A. E. and D. H. Abbott (1999). Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 104(B7), 15461–15477.
- Ityaksov, D., H. Linnartz, and W. Ubachs (2008, December). Deep-UV Rayleigh Scattering of N₂, CH₄ and SF₆. *Molecular Physics* 106(21-23), 2471–2479.
- Jackson, J. D. (1998). Classical electrodynamics.
- Jacob, D. J. (1999). *Introduction to atmospheric chemistry*. Princeton University Press.
- Jasper, A., S. Klippenstein, L. Harding, and B. Ruscic (2007, 06). Kinetics of the reaction of methyl radical with hydroxyl radical and methanol decomposition †. *The journal of physical chemistry. A* 111, 3932–50.
- Jehin, E., M. Gillon, D. Queloz, P. Magain, J. Manfroid, V. Chantry, M. Lendl, D. Hutsemékers, and S. Udry (2011). Trappist: Transiting planets and planetesimals small telescope. *The Messenger* 145(2).
- Jenouvrier, A., B. Coquart, and M. Merienne (1996). The no 2 absorption spectrum. iii: The 200–300 nm region at ambient temperature. *Journal of atmospheric chemistry* 25(1), 21–32.
- Joshi, A. and H. Wang (2006, 01). Master equation modeling of wide range temperature and pressure dependence of $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{products}$. *International Journal of Chemical Kinetics* 38, 57 – 73.
- Kameta, K., N. Kouchi, M. Ukai, and Y. Hatano (2002). Photoabsorption, photoionization, and neutral-dissociation cross sections of simple hydrocarbons in the vacuum ultraviolet range. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 123(2), 225–238.
- Kass, R. E. and A. E. Raftery (1995). Bayes factors. *Journal of the american statistical association* 90(430), 773–795.
- Kasting, J., K. Zahnle, J. Pinto, and A. Young (1989, 05). Sulfur, ultraviolet radiation, and the early evolution of life. *Origins of life and evolution of the biosphere* 19, 252–253.
- Kasting, J., K. Zahnle, and J. Walker (1983). Photochemistry of methane in the earth's early atmosphere. *Precambrian Research* 20(2), 121–148. Development and interactions of the Precambrian atmosphere, lithosphere and biosphere: results and challenges.
- Kerr, R. A. (2010). Snowball earth has melted back to a profound wintry mix.
- King, L. V. (1923). On the complex anisotropic molecule in relation to the dispersion and scattering of light. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 104(726), 333–357.
- Konhauser, K. O., E. Pecoits, S. V. Lalonde, D. Papineau, E. G. Nisbet, M. E. Barley, N. T. Arndt, K. Zahnle, and B. S. Kamber (2009). Oceanic nickel depletion and a methanogen famine before the great oxidation event. *Nature* 458(7239), 750–753.

- Kopparapu, R., R. Ramirez, J. Kasting, V. Eymet, T. Robinson, S. Mahadevan, R. Terrien, S. Domagal-Goldman, V. Meadows, and R. Deshpande (2013, 01). Habitable zones around main-sequence stars: New estimates. *The Astrophysical Journal* 765.
- Lacy, B. I. and A. Burrows (2020, December). JWST Transit Spectra. I. Exploring Potential Biases and Opportunities in Retrievals of Tidally Locked Hot Jupiters with Clouds and Hazes. *ApJ* 905(2), 131.
- Lamarque, J.-F., L. Emmons, P. Hess, D. Kinnison, S. Tilmes, F. Vitt, C. Heald, E. Holland, P. Lauritzen, J. Neu, J. Orlando, P. Rasch, and G. Tyndall (2012, 03). Cam-chem: Description and evaluation of interactive atmospheric chemistry in the community earth system model. *Geoscientific Model Development* 5, 369–411.
- Lander, D., K. Unfried, G. Glass, and R. Curl (1990, 01). Rate constant measurements of c2h with ch4, c2h6, c2h4, d2, and co. *Journal of Physical Chemistry* 94, 7759–7763.
- Laufer, A. (1981, 05). Kinetics of gas phase reactions of methylene. *Reviews of Chemical Intermediates* 4, 225–257.
- Laufer, A. and R. Keller (1971, 01). Lowest excited states of ketene. *Journal of The American Chemical Society* 93.
- Lebonnois, S., J. Burgalat, P. Rannou, and B. Charnay (2012). Titan global climate model: A new 3-dimensional version of the ipsl titan gcm. *Icarus* 218(1), 707–722.
- Lebonnois, S., F. Hourdin, V. Eymet, A. Crespin, R. Fournier, and F. Forget (2010). Superrotation of venus' atmosphere analyzed with a full general circulation model. *Journal of Geophysical Research: Planets* 115(E6).
- Lebonnois, S., N. Sugimoto, and G. Gilli (2016). Wave analysis in the atmosphere of venus below 100-km altitude, simulated by the lmd venus gcm. *Icarus* 278, 38–51.
- Leconte, J. (2021, January). Spectral binning of precomputed correlated-k coefficients. *A&A* 645, A20.
- Leconte, J., F. Forget, B. Charnay, R. Wordsworth, F. Selsis, E. Millour, and A. Spiga (2013, 06). 3d climate modeling of close-in land planets: Circulation patterns, climate moist bistability and habitability. *Astronomy and Astrophysics* 554, 69–.
- Lee, A., Y. Yung, B.-M. Cheng, M. Bahou, C.-Y. Chung, and a. Lee (2001). Enhancement of deuterated ethane on jupiter. *The Astrophysical Journal Letters* 551, L93.
- Lee, L. (1980, 06). $Cn(A^2 \Pi_i \rightarrow X^2 \Sigma^+)$ and $cn(B^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Sigma^+)$ yields from hcn photodissociation. *The Journal of Chemical Physics* 72.
- Lefèvre, F., F. Figarol, K. S. Carslaw, and T. Peter (1998). The 1997 arctic ozone depletion quantified from three-dimensional model simulations. *Geophysical research letters* 25(13), 2425–2428.
- Lefèvre, F., S. Lebonnois, F. Montmessin, and F. Forget (2004, 07). Three-dimensional modeling of ozone on mars. *Journal of Geophysical Research* 109.
- Lewis, B. and J. Carver (1983). Temperature dependence of the carbon dioxide photoabsorption cross section between 1200 and 1970 Å. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 30(4), 297–309.
- Lewis, B. R., I. M. Vardavas, and J. H. Carver (1983). The aeronomic dissociation of water vapor by solar h lyman radiation. *Journal of Geophysical Research: Space Physics* 88(A6), 4935–4940.

- Lindemann, F. A., S. Arrhenius, I. Langmuir, N. R. Dhar, J. Perrin, and W. C. McC. Lewis (1922). Discussion on “the radiation theory of chemical action”. *Trans. Faraday Soc.* 17, 598–606.
- Line, M. R., G. Vasisht, P. Chen, D. Angerhausen, and Y. L. Yung (2011). Thermochemical and photochemical kinetics in cooler hydrogen-dominated extrasolar planets: a methane-poor gj436b? *The Astrophysical Journal* 738(1), 32.
- Lowe, D. R. and M. M. Tice (2004). Geologic evidence for archaic atmospheric and climatic evolution: Fluctuating levels of CO₂, CH₄, and O₂ with an overriding tectonic control. *Geology* 32(6), 493–496.
- Lyons, T., C. Reinhard, and N. J. Planavsky (2014, 02). The rise of oxygen in earth’s early ocean and atmosphere. *Nature* 506, 307–315.
- Maas, R., P. D. Kinny, I. S. Williams, D. O. Froude, and W. Compston (1992). The earth’s oldest known crust: a geochronological and geochemical study of 3900–4200 ma old detrital zircons from Mt. Narryer and Jack Hills, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(3), 1281–1300.
- Macdonald, F. A., M. D. Schmitz, J. L. Crowley, C. F. Roots, D. S. Jones, A. C. Maloof, J. V. Strauss, P. A. Cohen, D. T. Johnston, and D. P. Schrag (2010). Calibrating the Cryogenian. *Science* 327(5970), 1241–1243.
- MacDonald, R. J., J. M. Goyal, and N. K. Lewis (2020, April). Why Is it So Cold in Here? Explaining the Cold Temperatures Retrieved from Transmission Spectra of Exoplanet Atmospheres. *ApJ* 893(2), L43.
- Madeleine, J.-B., J. W. Head, F. Forget, T. Navarro, E. Millour, A. Spiga, A. Colaïtis, A. Määttänen, F. Montmessin, and J. L. Dickson (2014). Recent ice ages on Mars: the role of radiatively active clouds and cloud microphysics. *Geophysical Research Letters* 41(14), 4873–4879.
- Madronich, S. and F. Flocke (1998, 01). The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in handbook of environmental chemistry, edited by P. Boule, 1–26.
- Meador, W. E. and W. R. Weaver (01 Mar. 1980). Two-stream approximations to radiative transfer in planetary atmospheres: A unified description of existing methods and a new improvement. *Journal of Atmospheric Sciences* 37(3), 630 – 643.
- Messing, I., S. Filseth, C. Sadowski, and T. Carrington (1981, 04). Absolute rate constants for the reactions of CH with O and N atoms. *The Journal of Chemical Physics* 74.
- Michael, J., D. Nava, W. Payne, and L. Stief (1979, 07). Absolute rate constants for the reaction of atomic hydrogen with ketene from 298 to 500 K. *The Journal of Chemical Physics* 70.
- Mie, G. (1908, 09). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* 25, 377.
- Miller, J., R. Mitchell, and M. Smooke (1982, 12). Toward a comprehensive chemical kinetic mechanism for the oxidation of acetylene: Comparison of model predictions with results from flame and shock tube experiments. *Symposium (International) on Combustion* 19, 181–196.
- Minschwaner, K., G. P. Anderson, L. A. Hall, and K. Yoshino (1992). Polynomial coefficients for calculating O₂ Schumann-Runge cross sections at 0.5 cm⁻¹ resolution. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 97(D9), 10103–10108.

- Minschwaner, K. and D. E. Siskind (1993). A new calculation of nitric oxide photolysis in the stratosphere, mesosphere, and lower thermosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 98(D11), 20401–20412.
- Moses, J. I. (1996). S19 impact chemistry: Long-term photochemical evolution. In *International Astronomical Union Colloquium*, Volume 156, pp. 243–268. Cambridge University Press.
- Moses, J. I., M. Allen, and G. R. Gladstone (1995a). Nitrogen and oxygen photochemistry following sl9. *Geophysical research letters* 22(12), 1601–1604.
- Moses, J. I., M. Allen, and G. R. Gladstone (1995b). Post-sl9 sulfur photochemistry on jupiter. *Geophysical research letters* 22(12), 1597–1600.
- Moses, J. I., B. Bézard, E. Lellouch, G. R. Gladstone, H. Feuchtgruber, and M. Allen (2000a). Photochemistry of saturn’s atmosphere: I. hydrocarbon chemistry and comparisons with iso observations. *Icarus* 143(2), 244–298.
- Moses, J. I., E. Lellouch, B. Bézard, G. R. Gladstone, H. Feuchtgruber, and M. Allen (2000b). Photochemistry of saturn’s atmosphere: II. effects of an influx of external oxygen. *Icarus* 145(1), 166–202.
- Moses, J. I., C. Visscher, J. J. Fortney, A. P. Showman, N. K. Lewis, C. A. Griffith, S. J. Klippenstein, M. Shabram, A. J. Friedson, M. S. Marley, et al. (2011). Disequilibrium carbon, oxygen, and nitrogen chemistry in the atmospheres of hd 189733b and hd 209458b. *The Astrophysical Journal* 737(1), 15.
- Mota, R., R. Parafita, A. Giuliani, M.-J. Hubin-Franskin, J. Lourenço, G. Garcia, S. Hoffmann, N. Mason, P. Ribeiro, M. Raposo, and P. Limão-Vieira (2005). Water vuv electronic state spectroscopy by synchrotron radiation. *Chemical Physics Letters* 416(1), 152–159.
- Navarro, T., F. Forget, E. Millour, S. Greybush, E. Kalnay, and T. Miyoshi (2017). The challenge of atmospheric data assimilation on mars. *Earth and Space Science* 4(12), 690–722.
- Neale, R., J. Richter, A. Conley, S. Park, P. Lauritzen, A. Gettelman, D. Williamson, P. Rasch, S. Vavrus, M. Taylor, W. Collins, M. Zhang, and S. Lin (2010). Description of the near community atmosphere model (cam 3.0). *Boulder, CO: National Center for Atmospheric Research* http://www.cesm.ucar.edu/models/ccsm4.0/cam/docs/description/cam4_desc.pdf.
- Nisbet, E., N. Grassineau, C. Howe, P. Abell, M. Regelous, and R. Nisbet (2007). The age of rubisco: the evolution of oxygenic photosynthesis. *Geobiology* 5(4), 311–335.
- Ogawa, S. and M. Ogawa (1975). Absorption cross sections of $\text{o}_2(a^1\delta_g)$ and $\text{o}_2(X^3\Sigma_g^-)$ in the region from 1087 to 1700 a. *Canadian Journal of Physics* 53(19), 1845–1852.
- Parkinson, W., J. Rufus, and K. Yoshino (2003). Absolute absorption cross section measurements of co_2 in the wavelength region 163–200 nm and the temperature dependence. *Chemical Physics* 290(2), 251–256.
- Partin, C. A., A. Bekker, N. J. Planavsky, C. Scott, B. C. Gill, C. Li, V. Podkovyrov, A. Maslov, K. O. Konhauser, S. V. Lalonde, et al. (2013). Large-scale fluctuations in precambrian atmospheric and oceanic oxygen levels from the record of u in shales. *Earth and Planetary Science Letters* 369, 284–293.
- Pavlov, A., L. Brown, and J. Kasting (2001, 09). Uv shielding of nh_3 and o_2 by organic hazes in the archaean atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 106, 23267–23288.

- Pavlov, A., M. Hurtgen, J. Kasting, and M. Arthur (2003, 01). Methane-rich proterozoic atmosphere? *Geology* 31.
- Peacock, S., T. Barman, E. Shkolnik, P. Hauschildt, and E. Baron (2019, 02). Predicting the extreme ultraviolet radiation environment of exoplanets around low-mass stars: The trappist-1 system. *The Astrophysical Journal* 871, 235.
- Penndorf, R. (1957). Tables of the refractive index for standard air and the rayleigh scattering coefficient for the spectral region between 0.2 and 20.0 μ and their application to atmospheric optics. *Josa* 47(2), 176–182.
- Perry, R. and D. Williamson (1982, 12). Pressure and temperature dependence of the oh radical reaction with acetylene. *Chemical Physics Letters* 93, 331–334.
- Pitts, W. M., L. Pasternack, and J. McDonald (1982). Temperature dependence of the $\text{C}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ reaction with H_2 and CH_4 and $\text{C}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+$ and $\text{a}^3\Pi_u$ equilibrated states) with O_2 . *Chemical Physics* 68(3), 417–422.
- Planavsky, N. J., D. Asael, A. Hofmann, C. T. Reinhard, S. V. Lalonde, A. Knudsen, X. Wang, F. O. Ossa, E. Pecoits, A. J. Smith, et al. (2014). Evidence for oxygenic photosynthesis half a billion years before the great oxidation event. *Nature Geoscience* 7(4), 283–286.
- Planavsky, N. J., A. Bekker, A. Hofmann, J. D. Owens, and T. W. Lyons (2012). Sulfur record of rising and falling marine oxygen and sulfate levels during the lomagundi event. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109(45), 18300–18305.
- Pluriel, W. (2020). *Effets de la structure tridimensionnelle des atmosphères d'exoplanètes chaudes sur les observations et les modèles d'inversion de données*. Ph. D. thesis, Université de Bordeaux.
- Pluriel, W., T. Zingales, J. Leconte, and V. Parmentier (2020, 03). Strong biases in retrieved atmospheric composition caused by day-night chemical heterogeneities. *Astronomy Astrophysics* 636.
- Polat, A., A. Hofmann, and M. T. Rosing (2002). Boninite-like volcanic rocks in the 3.7–3.8 ga isua greenstone belt, west greenland: geochemical evidence for intra-oceanic subduction zone processes in the early earth. *Chemical geology* 184(3-4), 231–254.
- Prasad, S. and W. Huntress (1980, 08). A model for gas phase chemistry in interstellar clouds. ii - nonequilibrium effects and effects of temperature and activation energies. *The Astrophysical Journal* 239.
- Proedrou, E. and K. Hocke (2016). Characterising the three-dimensional ozone distribution of a tidally locked earth-like planet. *Earth, Planets and Space* 68(1), 1–20.
- Rayleigh, L. (1871, 01). On the scattering of light by small particles. *Philos. Mag.* 41, 447–454.
- Rocchetto, M., I. Waldmann, O. Venot, P.-O. Lagage, and G. Tinetti (2016). Exploring biases of atmospheric retrievals in simulated jwst transmission spectra of hot jupiters. *The Astrophysical Journal* 833(1), 120.
- Romani, P., J. Bishop, B. Bézard, and S. Atreya (1993, 12). Methane photochemistry on neptune: Ethane and acetylene mixing ratios and haze production. *Icarus* 106.
- Rosing, M. T., D. K. Bird, N. H. Sleep, and C. J. Bjerrum (2010). No climate paradox under the faint early sun. *Nature* 464(7289), 744–747.

- Rothman, L. S. and I. E. Gordon (2014). Status of the hitran and hitemp databases. pp. 49.
- Rothman, L. S., I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Chris Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, K. Chance, E. A. Cohen, L. H. Coudert, V. M. Devi, B. J. Drouin, A. Fayt, J. M. Flaud, R. R. Gamache, J. J. Harrison, J. M. Hartmann, C. Hill, J. T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. J. Le Roy, G. Li, D. A. Long, O. M. Lyulin, C. J. Mackie, S. T. Massie, S. Mikhailenko, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, C. Richard, M. A. H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. C. Toon, V. G. Tyuterev, and G. Wagner (2013, November). The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spec. Radiat. Transf.* 130, 4–50.
- Sainsbury-Martinez, F., P. Wang, S. Fromang, P. Tremblin, T. Dubos, Y. Meurdesoif, A. Spiga, J. Leconte, I. Baraffe, G. Chabrier, et al. (2019). Idealised simulations of the deep atmosphere of hot jupiters-deep, hot adiabats as a robust solution to the radius inflation problem. *Astronomy & Astrophysics* 632, A114.
- Sander, S., J. Abbatt, J. Barker, J. Burkholder, R. Friedl, D. Golden, R. Huie, M. Kurylo, G. Moortgat, V. Orkin, and P. Wine (2011, 06). Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, evaluation no. 17.
- Sander, S., B. Finlayson-Pitts, R. Friedl, D. Golden, R. Huie, H. Keller-Rudek, C. Kolb, M. Kurylo, M. Molina, G. Moortgat, V. Orkin, A. Ravishankara, and P. Wine (2006, 01). Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. evaluation no. 15 (jpl publication 06-2).
- Sander, S., R. Friedl, D. Golden, M. Kurylo, R. Huie, V. Orkin, G. Moortgat, A. Ravishankara, C. Kolb, M. Molina, and B. Finlayson-Pitts (2003, 01). Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies ; jpl publication 02-25.
- Satkoski, A. M., N. J. Beukes, W. Li, B. L. Beard, and C. M. Johnson (2015). A redox-stratified ocean 3.2 billion years ago. *Earth and Planetary Science Letters* 430, 43–53.
- Schirrmeister, B. E., P. Sanchez-Baracaldo, and D. Wacey (2016). Cyanobacterial evolution during the precambrian. *International Journal of Astrobiology* 15(3), 187–204.
- Schröder, S., A. Bekker, N. Beukes, H. Strauss, and H. Van Niekerk (2008). Rise in seawater sulphate concentration associated with the paleoproterozoic positive carbon isotope excursion: evidence from sulphate evaporites in the 2.2–2.1 gyr shallow-marine lucknow formation, south africa. *Terra Nova* 20(2), 108–117.
- Schurgers, M. and K. H. Welge (1968). Absorptionskoeffizient von h₂o₂ und n₂h₄ zwischen 1200 und 2000 a. *Zeitschrift für Naturforschung A* 23(10), 1508–1510.
- Shulyak, D., M. Rengel, A. Reiners, U. Seemann, and F. Yan (2019). Remote sensing of exoplanetary atmospheres with ground-based high-resolution near-infrared spectroscopy. *Astronomy & Astrophysics* 629, A109.
- Skrutskie, M., R. Cutri, R. Stiening, M. Weinberg, S. Schneider, J. Carpenter, C. Beichman, R. Capps, T. Chester, J. Elias, et al. (2006). The two micron all sky survey (2mass). *The Astronomical Journal* 131(2), 1163.
- Smith, P., K. Yoshino, W. Parkinson, K. Ito, and G. Stark (1991, 10). High-resolution, vuv (147-201 nm) photoabsorption cross sections for c₂h₂ at 195 and 295 k. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 96.

- Spiga, A., S. Guerlet, E. Millour, M. Indurain, Y. Meurdesoif, S. Cabanes, T. Dubos, J. Leconte, A. Boissinot, S. Lebonnois, et al. (2020). Global climate modeling of saturn's atmosphere. part ii: Multi-annual high-resolution dynamical simulations. *Icarus* 335, 113377.
- Stark, G., K. Yoshino, P. Smith, and K. Ito (2007). Photoabsorption cross section measurements of co₂ between 106.1 and 118.7nm at 295 and 195k. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 103(1), 67–73.
- Stephens, J., J. Hall, H. Solka, W.-B. Yan, R. Curl, and G. Glass (1988, 02). Cheminform abstract: Rate constant measurements of reactions of c₂h with h₂, o₂, c₂h₂, and no using color center laser kinetic spectroscopy. *ChemInform* 19.
- Stewart, P., C. Larson, and D. Golden (1989). Combustion and flame. 75(1), 25.
- Team, G. G. A. M. D., J. L. Anderson, V. Balaji, A. J. Broccoli, W. F. Cooke, T. L. Delworth, K. W. Dixon, L. J. Donner, K. A. Dunne, S. M. Freidenreich, et al. (2004). The new gfdl global atmosphere and land model am2–lm2: Evaluation with prescribed sst simulations. *Journal of Climate* 17(24), 4641–4673.
- Teillet, P. M. (1990). Rayleigh optical depth comparisons from various sources. *Applied Optics* 29(13), 1897–1900.
- Telford, P., N. Abraham, A. Archibald, P. Braesicke, M. Dalvi, O. Morgenstern, F. O'Connor, N. Richards, and J. Pyle (2013). Implementation of the fast-jx photolysis scheme (v6. 4) into the ukca component of the metum chemistry-climate model (v7. 3). *Geoscientific Model Development* 6(1), 161–177.
- Tennyson, J., S. N. Yurchenko, A. F. Al-Refaie, E. J. Barton, K. L. Chubb, P. A. Coles, S. Diamantopoulou, M. N. Gorman, C. Hill, A. Z. Lam, et al. (2016). The exomol database: molecular line lists for exoplanet and other hot atmospheres. *Journal of Molecular Spectroscopy* 327, 73–94.
- Thompson, B. A., P. Harteck, and R. R. Reeves Jr. (1963). Ultraviolet absorption coefficients of co₂, co, o₂, h₂o, n₂o, nh₃, no, so₂, and ch₄ between 1850 and 4000 a. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)* 68(24), 6431–6436.
- Toon, O., C. McKay, T. Ackerman, and K. Santhanam (1989). Rapid calculation of radiative heating rates and photodissociation rates in inhomogeneous multiple scattering atmospheres. *Journal of Geophysical Research* 94, 16287–16301.
- Troe, J. (1979). Predictive possibilities of unimolecular rate theory. *Journal of Physical Chemistry* 83(1), 114–126.
- Troe, J. (1983). Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. i. strong collision rate constants. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 87(2), 161–169.
- Tsang, W. and R. Hampson (1986, 07). Chemical kinetic data base for combustion chemistry. part i. methane and related compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 15, 1087–1279.
- Tsiaras, A., I. Waldmann, T. Zingales, M. Rocchetto, G. Morello, M. Damiano, K. Karpouzas, G. Tinetti, L. McKemmish, J. Tennyson, et al. (2018). A population study of gaseous exoplanets. *The Astronomical Journal* 155(4), 156.
- Turbet, M., E. Bolmont, V. Bourrier, B.-O. Demory, J. Leconte, J. Owen, and E. T. Wolf (2020). A review of possible planetary atmospheres in the trappist-1 system. *Space Science Reviews* 216(5), 1–48.

- Turbet, M., E. Bolmont, J. Leconte, F. Forget, F. Selsis, G. Tobie, A. Caldas, J. Naar, and M. Gillon (2018). Modeling climate diversity, tidal dynamics and the fate of volatiles on trappist-1 planets. *Astronomy & Astrophysics* 612, A86.
- Van Grootel, V., C. S. Fernandes, M. Gillon, E. Jehin, J. Manfroid, R. Scudlaire, A. J. Burgasser, K. Barakaoui, Z. Benkhaldoun, A. Burdanov, et al. (2018). Stellar parameters for trappist-1. *The Astrophysical Journal* 853(1), 30.
- Vandaele, A. C., C. Hermans, P. C. Simon, M. Carleer, R. Colin, S. Fally, M.-F. Merienne, A. Jenouvrier, and B. Coquart (1998). Measurements of the no₂ absorption cross-section from 42 000 cm⁻¹ to 10 000 cm⁻¹ (238–1000 nm) at 220 k and 294 k. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 59(3-5), 171–184.
- Vatant d'Ollone, J., S. Lebonnois, and J. Burgalat (2018, September). Seasonal variations in Titan's stratosphere polar regions addressed with a Global Climate Model. pp. EPSC2018–1034.
- Vaughan, G. (1982). Diurnal variation of mesospheric ozone. *Nature* 296(5853), 133–135.
- Venot, O. (2012). Photochimie des exoplanetes chaudes: modélisations et expériences.
- Venot, O., R. Bounaceur, M. Dobrijevic, E. Hébrard, T. Cavalié, P. Tremblin, B. Drummond, and B. Charney (2019). Reduced chemical scheme for modelling warm to hot hydrogen-dominated atmospheres. *Astronomy & Astrophysics* 624, A58.
- Venot, O., R. Bounaceur, M. Dobrijevic, E. Hébrard, T. Cavalié, P. Tremblin, B. Drummond, and B. Charney (2019a, 02). Reduced chemical scheme for modelling warm to hot hydrogen-dominated atmospheres. *Astronomy and Astrophysics*.
- Venot, O., R. Bounaceur, M. Dobrijevic, E. Hébrard, T. Cavalié, P. Tremblin, B. Drummond, and B. Charney (2019b, 02). Reduced chemical scheme for modelling warm to hot hydrogen-dominated atmospheres. *Astronomy and Astrophysics*.
- Venot, O., T. Cavalié, R. Bounaceur, P. Tremblin, L. Brouillard, and R. L. B. Brahim (2020). New chemical scheme for giant planet thermochemistry-update of the methanol chemistry and new reduced chemical scheme. *Astronomy & Astrophysics* 634, A78.
- Venot, O., E. Hébrard, M. Agúndez, M. Dobrijevic, F. Selsis, F. Hersant, N. Iro, and R. Bounaceur (2012). A chemical model for the atmosphere of hot jupiters. *Astronomy & Astrophysics* 546, A43.
- Vinson, A. M. and B. M. Hansen (2017). On the spin states of habitable zone exoplanets around m dwarfs: the effect of a near-resonant companion. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 472(3), 3217–3229.
- Wagner, A. F. and D. M. Wardlaw (1988). Study of the recombination reaction $\text{ch}_3 + \text{ch}_3 = \text{c}_2\text{h}_6$. *Theory, J. Phys. Chem.* 92, 2462–2471.
- Walker, J. C., P. Hays, and J. F. Kasting (1981). A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 86(C10), 9776–9782.
- Walters, D., A. Baran, I. Boutle, M. Brooks, P. Earnshaw, J. Edwards, K. Furtado, P. Hill, A. Lock, J. Manners, C. Morcrette, J. Mulcahy, C. Sanchez, C. Smith, R. Stratton, W. Tennant, L. Tomassini, K. Weverberg, S. Vosper, and M. Zerroukat (2017, 11). The met office unified model global atmosphere 7.0/7.1 and jules global land 7.0 configurations. *Geoscientific Model Development Discussions*, 1–78.

- Wang, B., H. Hou, L. Yoder, J. Muckerman, and C. Fockenberg (2003, 12). Experimental and theoretical investigations on the methylmethyl recombination reaction. *Journal of Physical Chemistry A* 107.
- Warnatz, J. (1984, 01). Rate coefficients in the c/h/o system. pp. 197–360.
- Watkins, K. and W. Word (1974, 11). Addition of methyl radicals to carbon monoxide: Chemically and thermally activated decomposition of acetyl radicals. *International Journal of Chemical Kinetics* 6, 855 – 873.
- Way, M. J. and N. Georgakarakos (2017). Effects of variable eccentricity on the climate of an earth-like world. *The Astrophysical Journal Letters* 835(1), L1.
- Wells, J. (1966, 01). Paleontological evidence of the rate of the earth's rotation. -1, 70.
- Wen, J.-S., J. Pinto, and Y. Yung (1989, 10). Photochemistry of co and h₂o: Analysis of laboratory experiments and applications to the prebiotic earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research* D 94.
- Wild, O., X. Zhu, and M. Prather (2000, 11). Fast-j: Accurate simulation of in- and below-cloud photolysis in tropospheric chemical models. *Journal of Atmospheric Chemistry* 37, 245–282.
- Williams, G. E. (2000). Geological constraints on the precambrian history of earth's rotation and the moon's orbit. *Reviews of Geophysics* 38(1), 37–59.
- Williams, G. E. and P. W. Schmidt (1997). Paleomagnetism of the paleoproterozoic gowganda and lorrain formations, ontario: low paleolatitude for huronian glaciation. *Earth and Planetary Science Letters* 153(3-4), 157–169.
- Wolf, E. and O. Toon (2013, 06). Hospitable archean climates simulated by a general circulation model. *Astrobiology* 13.
- Wolf, E. and O. Toon (2015). The evolution of habitable climates under the brightening sun. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 120(12), 5775–5794.
- Yang, J., J. Leconte, E. T. Wolf, T. Merlis, D. D. Koll, F. Forget, and D. S. Abbot (2019). Simulations of water vapor and clouds on rapidly rotating and tidally locked planets: A 3d model intercomparison. *The Astrophysical Journal* 875(1), 46.
- Yates, J. S., P. I. Palmer, J. Manners, I. Boutle, K. Kohary, N. Mayne, and L. Abraham (2020). Ozone chemistry on tidally locked m dwarf planets. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 492(2), 1691–1705.
- Yoshino, K., A.-C. Cheung, J. Esmond, W. Parkinson, D. Freeman, S. Guberman, A. Jenouvrier, B. Coquart, and M. Merienne (1988). Improved absorption cross-sections of oxygen in the wavelength region 205–240 nm of the herzberg continuum. *Planetary and Space Science* 36(12), 1469–1475.
- Yoshino, K., J. Esmond, Y. Sun, W. Parkinson, K. Ito, and T. Matsui (1996). Absorption cross section measurements of carbon dioxide in the wavelength region 118.7–175.5 nm and the temperature dependence. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 55(1), 53–60.
- Young, G., D. Long, C. Fedo, and H. Nesbitt (2001, 06). Paleoproterozoic huronian basin: Product of a wilson cycle punctuated by glaciations and a meteorite impact. *Sedimentary Geology* 141, 233–254.
- Yung, Y., A. MA, and J. Pinto (1984, 08). Photochemistry of the atmosphere of titan - comparison between model and observations. *The Astrophysical journal. Supplement series* 55, 465–506.

-
- Zabarnick, S., J. Fleming, and M. Lin (1986, 10). Kinetic study of the reaction $\text{CH}(X^2\Pi)+\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2(X^3B_1)+\text{H}$ in the temperature range 372 to 675 K. *Chemical Physics* 85.
- Zahnle, K. (1986, 03). Photochemistry of methane and the formation of hydrocyanic acid (HCN) in earth's early atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 91.
- Zahnle, K., M. Claire, and C. DC (2006, 12). The loss of mass-independent fractionation of sulfur due to a paleoproterozoic collapse of atmospheric methane. *Geobiology* 4, 271 – 283.
- Zahnle, K. and J. C. Walker (1987). A constant daylength during the precambrian era? *Precambrian Research* 37(2), 95–105.
- Zerkle, A. L., M. W. Claire, S. D. Domagal-Goldman, J. Farquhar, and S. W. Poulton (2012). A bistable organic-rich atmosphere on the neoproterozoic earth. *Nature Geoscience* 5(5), 359–363.
- Zommerfelds, W., K. Kunzi, M. Summers, R. Bevilacqua, D. Strobel, M. Allen, and W. Sawchuck (1989). Diurnal variations of mesospheric ozone obtained by ground-based microwave radiometry. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 94(D10), 12819–12832.