



HAL
open science

Etude de la bande d'émission atmosphérique de O₂ à 1.27 micromètre pour l'amélioration de sa représentation dans les algorithmes de MicroCarb

Mouhamadou Makhtar Ndiaga Diouf

► **To cite this version:**

Mouhamadou Makhtar Ndiaga Diouf. Etude de la bande d'émission atmosphérique de O₂ à 1.27 micromètre pour l'amélioration de sa représentation dans les algorithmes de MicroCarb. Océan, Atmosphère. Sorbonne Université, 2024. Français. NNT : 2024SORUS256 . tel-04808364

HAL Id: tel-04808364

<https://theses.hal.science/tel-04808364v1>

Submitted on 28 Nov 2024

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.



Sorbonne Université
Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement d'Ile de France (ED129)
Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales (LATMOS)

THÈSE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Étude de la bande d'émission atmosphérique de O_2 à 1.27 micromètre
pour l'amélioration de sa représentation dans les algorithmes de
MicroCarb

Par **Mouhamadou Makhtar Ndiaga DIOUF**

Dirigée par **Franck LEFÈVRE**

Thèse présentée et soutenue publiquement à Paris, le 02 octobre 2024

devant un jury composé de :

Solène TURQUETY Professeure des Universités, Sorbonne Université (LATMOS)	Présidente du jury
Nathalie HURET Professeure des Universités, Université Clermont Auvergne (OPGC)	Rapporteuse
Gwenaël BERTHET Chargé de recherche HDR, CNRS (LPC2E)	Rapporteur
Didier HAUGLUSTAINE Directeur de Recherche, CNRS (LSCE)	Examineur
Emmanuel RIVIÈRE Professeur des Universités, Université de Reims Champagne-Ardenne (GSMA)	Examineur
Franck LEFÈVRE Directeur de Recherche, CNRS (LATMOS)	Directeur de Thèse

Résumé

Les futures missions spatiales dédiées à la mesure du CO₂ à l'échelle globale, comme la mission Microcarb du CNES (2025), peuvent tirer avantageusement parti de la bande de O₂ à 1.27 μm pour déterminer la colonne d'air. La bande à 1.27 μm est en effet proche des bandes d'absorption de CO₂ à 1.6 et 2.0 μm, ce qui permet un meilleur transfert des propriétés optiques des aérosols par rapport à la bande de O₂ à 0.76 μm généralement utilisée. Cependant, la bande à 1.27 μm est polluée par une émission spontanée (ou *airglow*) de O₂ dans son premier état excité a¹Δg, qui doit être retirée du signal observé. Cette thèse fait le point sur notre compréhension quantitative de l'airglow de O₂(¹Δ) à l'aide d'observations satellitaires et d'un modèle photochimique tridimensionnel. Notre démarche s'appuie sur un nouveau modèle de l'airglow, intégré au modèle de chimie-transport REPROBUS. Dans sa version nominale, nous déterminons que le modèle sous-estime l'airglow intégré verticalement de -11.0 ± 2.7 % par rapport aux observations. Ce biais est essentiellement dû à un déficit d'ozone de -20 à -30 % dans la haute stratosphère et la basse mésosphère. Nous démontrons que ce déficit d'ozone est causé par les températures trop élevées (+15 K) des analyses météorologiques utilisées pour piloter le modèle dans la mésosphère. L'utilisation des réanalyses de température ERA5, plus basses et en meilleur accord avec les observations, ralentit les cycles de perte d'ozone catalysés par l'hydrogène ainsi que la perte d'ozone par le mécanisme de Chapman. Cet effet conduit à une élimination quasi totale des déficits d'ozone et d'airglow dans la basse mésosphère. Une fois intégré verticalement pour simuler une mesure au nadir, l'airglow modélisé avec ERA5 affiche un déficit réduit d'un facteur proche de trois, qui s'établit à -4.2 ± 2.8 %. Ce résultat illustre la nécessité de disposer de températures mésosphériques précises pour les estimations a priori de l'airglow de O₂(¹Δ) dans les algorithmes utilisant la bande à 1.27 μm. Enfin, nous avons construit une table climatologique de l'airglow qui pourra être utilisée par Microcarb. Ne nécessitant pas de coûteuse intégration en temps réel d'un modèle d'airglow, nous montrons que cette climatologie est suffisamment robuste pour fournir une estimation précise de l'airglow, à l'exception des épisodes de réchauffement stratosphérique soudain qui peuvent générer des écarts importants.

Abstract

Future space missions dedicated to measuring CO₂ on a global scale, such as CNES Microcarb mission (2025), can advantageously utilise the O₂ band at 1.27 μm to determine the air column. The 1.27 μm band is close to the CO₂ absorption bands at 1.6 and 2.0 μm, allowing for better transfer of the optical properties of aerosols compared to the traditionally used O₂ band at 0.76 μm. However, the 1.27 μm band is contaminated by a spontaneous emission (or airglow) of O₂ in its first excited state a¹Δ_g, which must be removed from the observed signal. This thesis reviews our quantitative understanding of the O₂(¹Δ) airglow using satellite observations and a three-dimensional photochemical model. Our approach is based on a new airglow model integrated into the REPROBUS chemistry-transport model. In its nominal version, we determine that the model underestimates vertically integrated airglow by $-11.0 \pm 2.7 \%$ compared to observations. This bias is primarily due to an ozone deficit of -20 to -30 % in the upper stratosphere and lower mesosphere. We demonstrate that this ozone deficit is caused by the overly high temperatures (+15 K) of the meteorological analyses used to drive the model in the mesosphere. The use of ERA5 temperature reanalyses, which are lower and better aligned with observations, slows down the hydrogen-catalyzed ozone loss cycles as well as ozone loss by the Chapman mechanism. This effect leads to an almost complete elimination of ozone and airglow deficits in the lower mesosphere. Once vertically integrated to simulate a nadir measurement, the airglow modelled with ERA5 shows a reduced deficit by a factor of nearly three, settling at $-4.2 \pm 2.8 \%$. This result illustrates the necessity of accurate mesospheric temperatures for a priori estimates of O₂(¹Δ) airglow in algorithms using the 1.27 μm band. Finally, we have constructed a climatological table of the airglow that can be used by Microcarb. Not requiring costly real-time integration of an airglow model, we show that this climatology is robust enough to provide an accurate estimation of the airglow, except during sudden stratospheric warming episodes which can cause significant deviations.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Franck Lefèvre, pour son encadrement attentif, ses précieux conseils, et son soutien infailible tout au long de ces années. Sa rigueur scientifique, sa disponibilité et sa bienveillance ont grandement contribué à la réalisation de ce travail. Je remercie également Alain Hauchecorne et Jean-loup Bertaux dont l'expertise et les conseils avisés ont été essentiels à chaque étape de mon parcours doctoral.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères au Centre National d'Études Spatiales (CNES) et ACRI-ST qui ont financé ce travail de recherche. Depuis mon enfance, les technologies spatiales ont toujours été pour moi une source d'émerveillement et d'inspiration, et participer à des missions spatiales a été un rêve longtemps chéri. Travailler pour le CNES dans le cadre de la mission MicroCarb, a alors été un privilège inestimable dans mon parcours.

Je remercie les membres du jury Nathalie Huret, Gwenaël Berthet, Didier Hauglustaine, Solène Turquety et Emmanuel Rivière d'avoir accepté d'évaluer mes travaux et de participer à ma soutenance. C'était un immense honneur de bénéficier de l'expertise de chercheurs de votre envergure. Je remercie particulièrement les rapporteurs Nathalie Huret et Gwenaël Berthet qui ont consacré un temps précieux à la correction de mon manuscrit. Je tiens également à remercier Didier Hauglustaine et Denis Jouglet, qui ont été membres de mon comité de suivi de thèse. Leurs conseils avisés et leur regard extérieur sur mon travail ont été d'une grande valeur tout au long de mon parcours.

Je remercie également les copains doctorants et post-doctorants du LATMOS dont la camaraderie a grandement contribué à rendre ces trois années plaisantes. Un remerciement tout particulier à mes collègues de bureau, Nathalie Brett et Antoine Ehret, pour leur soutien, leur bonne humeur et les nombreux échanges enrichissants. Je suis heureux d'avoir partagé ce parcours avec vous. Merci Nathalie, merci Antoine, je vous suis infiniment reconnaissant.

À mes chers parents, Djibril et Aïta, ainsi qu'à mon petit frère Déthié, je tiens à vous exprimer ma gratitude la plus profonde pour le soutien inébranlable que vous m'avez offert depuis mon enfance. Votre amour inconditionnel, vos encouragements constants et la confiance que vous avez placée en moi ont été les pierres angulaires de mon parcours. Vous avez été là à chaque étape, me guidant et m'aidant à surmonter tous les défis qui se sont présentés. Grâce à vous, j'ai pu poursuivre mes rêves avec détermination et atteindre cette étape cruciale de ma vie. Votre dévouement, votre présence et vos sacrifices inestimables ont été essentiels à ma réussite, et je vous en serai à jamais reconnaissant. Merci yaaybooy, Merci Papa.

À ma compagne, nos chemins se sont croisés sur les bancs du collège, et depuis lors, nous n'avons cessé de les arpenter ensemble, du lycée jusqu'aux premières années de fac. Ensemble, nous avons partagé des moments de joie, de défi et d'apprentissage, et ton soutien m'a été précieux tout au long de mes études. Merci.

À ma chère fille Aïta Ndiaga DIOUF,
Que ces mots soient pour toi un héritage.
Que chaque page de cette thèse t'inspire,
À grandir avec une soif infinie de savoir,
Avec la curiosité pour boussole et le courage pour vouloir.
À travers ces lignes tracées avec amour,
Sache que tout est possible, chaque jour.
Avec détermination et passion sans limite,
Tes rêves deviendront réalité, aussi infinies qu'inédites.
Que cette dédicace de mon travail soit un témoignage,
De mon amour pour toi, ancré comme un message gravé.
Que ta vie soit remplie d'éclats,
Ma fille, que tu sois toujours brillante, c'est ma paix.

Table des matières

1. Introduction	9
1.1 Mesure du CO ₂ depuis l'espace.....	9
1.2 MicroCarb et la bande d'absorption de O ₂ à 1.27 μm	14
1.3 Objectifs de la thèse	22
2. L'atmosphère moyenne	27
2.1 Processus dynamiques	29
2.1.1 La circulation zonale	29
2.1.2 La circulation méridienne moyenne	32
2.2 Processus photochimiques et équilibre de la couche d'ozone.....	34
2.2.1 Chimie des composés oxygénés : le cycle de Chapman.....	37
2.2.2 Chimie des composés hydrogénés.....	43
2.2.3 Chimie des composés azotés.....	47
2.2.4 Chimie des composés halogénés : composés chlorés et bromés.....	49
3. Modélisation 3D de la chimie-transport: REPROBUS	53
3.1 Structure générale du modèle	54
3.2 Forçage météorologique, transport et conditions initiales	55
3.3 Photochimie.....	57
Chapitre 4 : Modélisation de l'émission de O₂(¹Δ)	61
4.1 Historique des observations de l'airglow	61
4.2 Physique de l'émission de O ₂ (¹ Δ) dans l'atmosphère terrestre	64
4.2.1 Production de O ₂ (¹ Δ)	65
4.2.2 Relaxation de O ₂ (¹ Δ)	67
4.3 Représentation de O ₂ (¹ Δ) dans REPROBUS.	69
Chapitre 5 : Simulations 3D de l'airglow et comparaison aux observations	76
5.1 Données spatiales utilisées	76
5.1.1 SABER	76
5.1.2 MLS.....	78
5.2 Distribution verticale de O ₂ (¹ Δ).....	80
5.3 Airglow de O ₂ (¹ Δ) intégré.....	83
5.4 Distribution d'ozone	86

Chapitre 6 : Enquête sur le déficit d’ozone modélisé dans l’atmosphère moyenne	91
6.1 Radicaux hydrogénés (HO _x) et incertitudes sur la cinétique chimique	92
6.2 Forçage du modèle par les profils d’ozone et de vapeur d’eau observés	102
6.3 Améliorations des processus de photodissociation	107
6.4 Impact de la température	114
6.4 Déficit d’ozone résiduel à 35-45km	126
Chapitre 7 : Simulation 3D de l’airglow avec les réanalyses ERA5	130
7.1 Profil vertical	130
7.2 Airglow intégré	132
7.3 Climatologie de l’airglow pour Microcarb	134
Chapitre 8 : Etude de l’impact des réchauffements soudains	139
8.1 Les réchauffements soudains	139
8.2 Simulations de cas de réchauffement soudain	140
8.3 Comparaison avec la climatologie	147
Chapitre 9 : Conclusion et perspectives	150
Annexe	154
Références	180

1. Introduction

1.1 Mesure du CO₂ depuis l'espace

Le changement climatique est l'un des défis les plus urgents et les plus complexes auxquels l'humanité est confrontée au XXI^e siècle. Il est principalement causé par l'augmentation de la concentration de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère, résultant des activités humaines telles que la combustion des combustibles fossiles et le défrichement des forêts. La concentration atmosphérique de CO₂ a augmenté de plus de 40 % depuis l'ère préindustrielle (Ciais et al., 2013). Les flux annuels globaux de CO₂ représentent une quantité de l'ordre de 200 gigatonnes de carbone. Les émissions liées à l'activité humaine ajoutent environ 10 gigatonnes supplémentaires qui viennent déséquilibrer l'équilibre naturel. En tant que gaz à effet de serre, le CO₂ absorbe le rayonnement infrarouge émis par la surface terrestre, et l'augmentation de sa concentration atmosphérique a entraîné un réchauffement global de notre planète. Selon le 6^{ème} rapport du GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat), la température de la surface du globe s'est élevée de 1.1°C par rapport à la période préindustrielle et pourrait atteindre 1.5°C dès le début des années 2030 (Figure 1.1). Ce réchauffement provoque des bouleversements climatiques dévastateurs tels que des précipitations extrêmes, des vagues de chaleur prolongées, la fonte de la cryosphère, des niveaux de mer en hausse et même le changement du comportement de nombreuses espèces.

Toutefois, en moyenne, seules environ 50 % des émissions anthropiques de CO₂ s'accumulent dans l'atmosphère depuis le début des mesures continues à la fin des années 1950, malgré une augmentation des émissions anthropiques d'un facteur 5 (Le Quéré et al., 2018). En effet, l'autre moitié du CO₂ émis par les activités humaines est absorbée par des puits naturels, que sont l'océan et la surface terrestre. Actuellement, le bilan du carbone mondial indique une contribution presque équivalente de l'océan et de la surface terrestre à ce puits de carbone. Alors que l'on s'attend à ce que le puits océanique persiste malgré une moindre solubilité due à l'élévation des températures, l'avenir du puits terrestre demeure incertain (Ciais et al., 2013). En effet, les incertitudes quant à la réaction de la végétation aux changements climatiques et à l'augmentation du CO₂ atmosphérique suscitent des questionnements sur son devenir. De plus, l'emplacement prédominant du puits de carbone terrestre, qu'il soit localisé dans les tropiques,

les zones moyennes ou boréales, suscite des débats sans consensus clair.

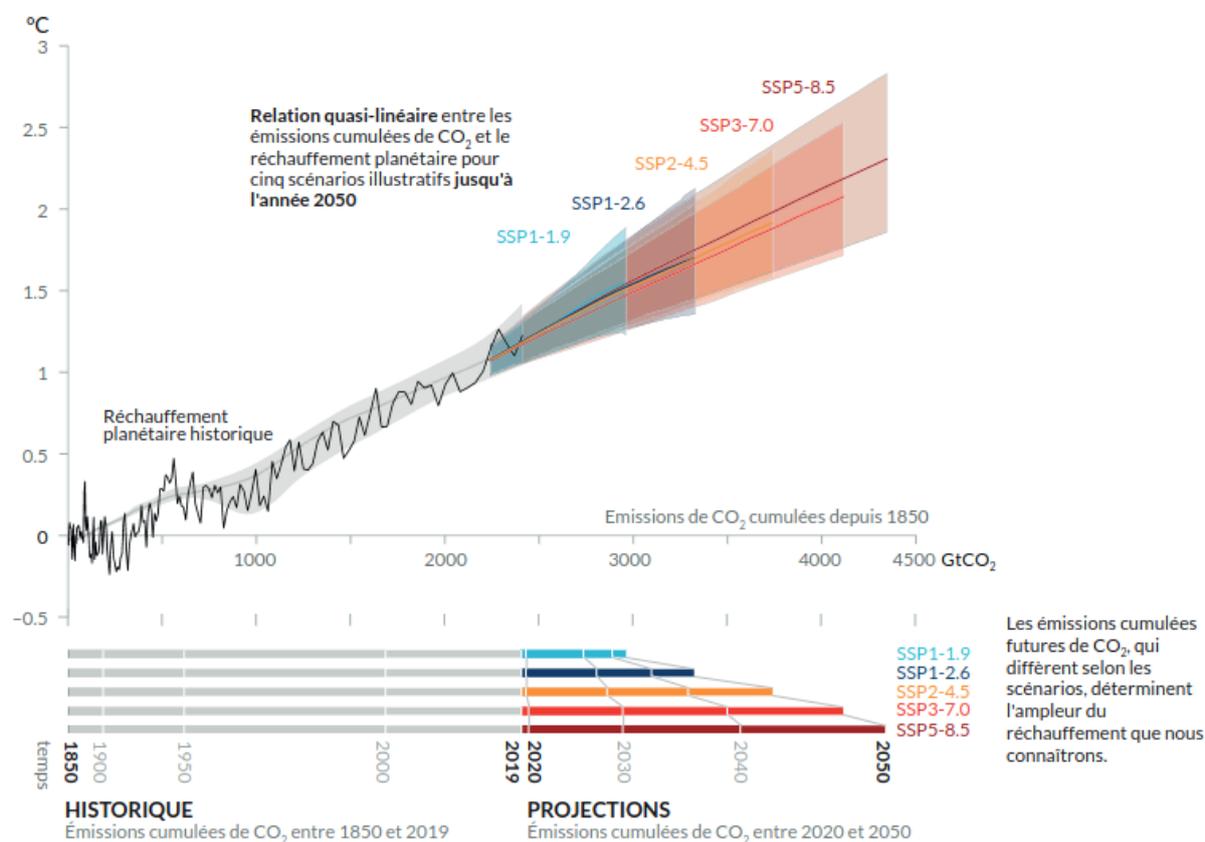


Figure 1.1. Relation entre les émissions cumulées de CO₂ et l'augmentation de la température à la surface du globe. Les données historiques (fine courbe noire) indiquent l'élévation observée de la température à la surface du globe depuis 1850–1900 en fonction des émissions historiques cumulées de dioxyde de carbone. La plage grise autour de sa courbe centrale donne une estimation correspondante du réchauffement de surface historique dû aux activités humaines. Les zones colorées indiquent la fourchette très probable des projections de température à la surface du globe et les lignes centrales colorées plus épaisses donnent l'estimation médiane en fonction des émissions cumulées de CO₂ entre 2020 et 2050 pour l'ensemble des scénarios illustratifs (SSP1-1.9, SSP1-2.6, SSP2-4.5, SSP3-7.0 et SSP5-8.5). Figure publiée par GIEC (IPPC).

Cette méconnaissance des puits et des sources de CO₂ entrave notre compréhension des origines et des impacts du réchauffement climatique. Elle génère également des incertitudes considérables dans les projections des tendances climatiques futures (Eldering et al., 2017). Ainsi, l'urgence d'une meilleure compréhension du cycle du carbone et des processus régissant les échanges entre atmosphère, végétation et sol est impérieuse. Une telle compréhension pourrait émerger de la surveillance continue des flux de CO₂ et de leur réaction aux variations

climatiques.

Les premières tentatives de surveillance du CO₂ reposaient sur des scientifiques isolés effectuant des mesures sporadiques, principalement en Europe et en Amérique du Nord. Ces efforts manquaient de cohérence et de couverture mondiale. La création d'institutions telles que la Scripps Institution of Oceanography (SIO) en 1903 a permis de mieux organiser les efforts. Les mesures continues de Charles-David Keeling à l'observatoire de Mauna Loa, à Hawaï, à partir de 1958, ont marqué une étape importante car elles ont montré pour la première fois l'augmentation du CO₂ dans l'atmosphère (Keeling et al., 1995 ; Harris, 2010). Par la suite, des réseaux de mesure au sol pour surveiller le CO₂ atmosphérique ont été mis en place. On peut citer le Cooperative Global Air Sampling Network (Trolier et al., 1996) initié en 1977 par la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), le réseau de mesure français RAMCES (Réseau Atmosphérique de Mesures des Composés à Effet de Serre), ou le système européen intégré d'observation du CO₂ ICOS. Bien que ces mesures soient précises, les réseaux présentent des limitations en termes de densité, de localisation et de couverture, pour caractériser de manière adéquate la distribution géographique des puits de CO₂ et les processus contrôlant leur variabilité (Sarmiento and Wofsy, 1999).

C'est ainsi que les satellites, offrant une couverture globale plus complète, ont été introduits pour la surveillance du CO₂ depuis l'espace. Le premier satellite qui a contribué à l'étude du cycle du CO₂ était Envisat (Burrows et al., 1995), avec son instrument Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography (SCIAMACHY), lancé en 2002 par l'Agence Spatiale Européenne (Bovensmann et al., 1999) et opérationnel jusqu'en avril 2012. SCIAMACHY, avec sa fauchée étendue de 1000 km, offrait une couverture exceptionnelle. Il a permis des avancées significatives dans plusieurs domaines de recherche, notamment la détection des signatures des émissions anthropiques de CO₂ (Schneising et al., 2013 ; Reuter et al., 2014a), une première tentative de quantification du puits de carbone européen à l'aide de données spatiales (Reuter et al., 2014b). Cependant, la précision relativement faible des mesures (2 à 5 ppmv) et l'empreinte au sol importante (30 km sur 60 km) limitaient la sensibilité de SCIAMACHY aux sources très intenses d'émissions de CO₂. De plus, cette grande empreinte augmentait la probabilité de contamination par les nuages dans les régions partiellement nuageuses, introduisant des incertitudes dans les longueurs du trajet optique et nécessitant une exclusion dans le processus d'inversion. Ces facteurs ont limité l'impact scientifique des mesures de CO₂ réalisées par l'instrument.

SCIAMACHY a été suivi par le déploiement de GOSAT (Greenhouse Gases Observing Satellite) par l'Agence d'exploration aérospatiale du Japon (JAXA) en 2009 (Kuze et al., 2016). GOSAT a été développé à la suite de la signature du protocole de Kyoto lors de la COP3 à Kyoto en 1997, un accord international visant à la réduction des émissions de gaz à effet de serre. L'instrument d'observation à bord du satellite est TANSO (Thermal And Near infrared Sensor for carbon Observation), qui comprend deux sous-unités, le spectromètre à transformée de Fourier (FTS) et l'imageur de nuages et d'aérosols (CAI).

La même année que GOSAT a été lancé en 2009 le Orbiting Carbon Observatory (OCO) de la NASA. Ce dernier a malheureusement été perdu au lancement, à la suite de l'échec de la séparation de la coiffe du lanceur chargé de le placer sur orbite. Un satellite très similaire, OCO-2, a été construit et lancé en 2014 (Frankenberg et al., 2015). Ces initiatives ont été suivies par TanSat (Liu et al., 2018) de l'Académie chinoise des sciences, GOSAT-2 (Suto et al., 2021), et OCO-3 (Eldering et al., 2019) à bord de la Station spatiale internationale.

Les comparaisons des observations de CO₂ de GOSAT avec les estimations de CO₂ basées au sol du Réseau d'Observation de la Colonne Totale de Carbone (TCCON) ont aidé à identifier et à corriger des biais subtils associés à la masse d'air, à la pression de surface, aux aérosols optiquement épais, aux surfaces couvertes de glace et à d'autres facteurs environnementaux.

A titre d'exemple, la Figure 1.2 illustre les mesures de CO₂ effectuées par un satellite depuis l'espace. Elle présente les moyennes mensuelles du rapport de mélange de dioxyde de carbone observé par la mission OCO-2 d'avril à septembre 2015 (Eldering et al., 2017). Ces cartes montrent les variations annuelles du rapport de mélange de CO₂. En effet, le CO₂ s'accumule au-dessus de l'hémisphère nord pendant l'hiver. Puis il diminue progressivement dans l'atmosphère lorsque le printemps arrive et que l'activité de l'écosystème terrestre augmente rapidement. Des gradients globaux de quelques ppmv du nord au sud sont apparents dans les données.

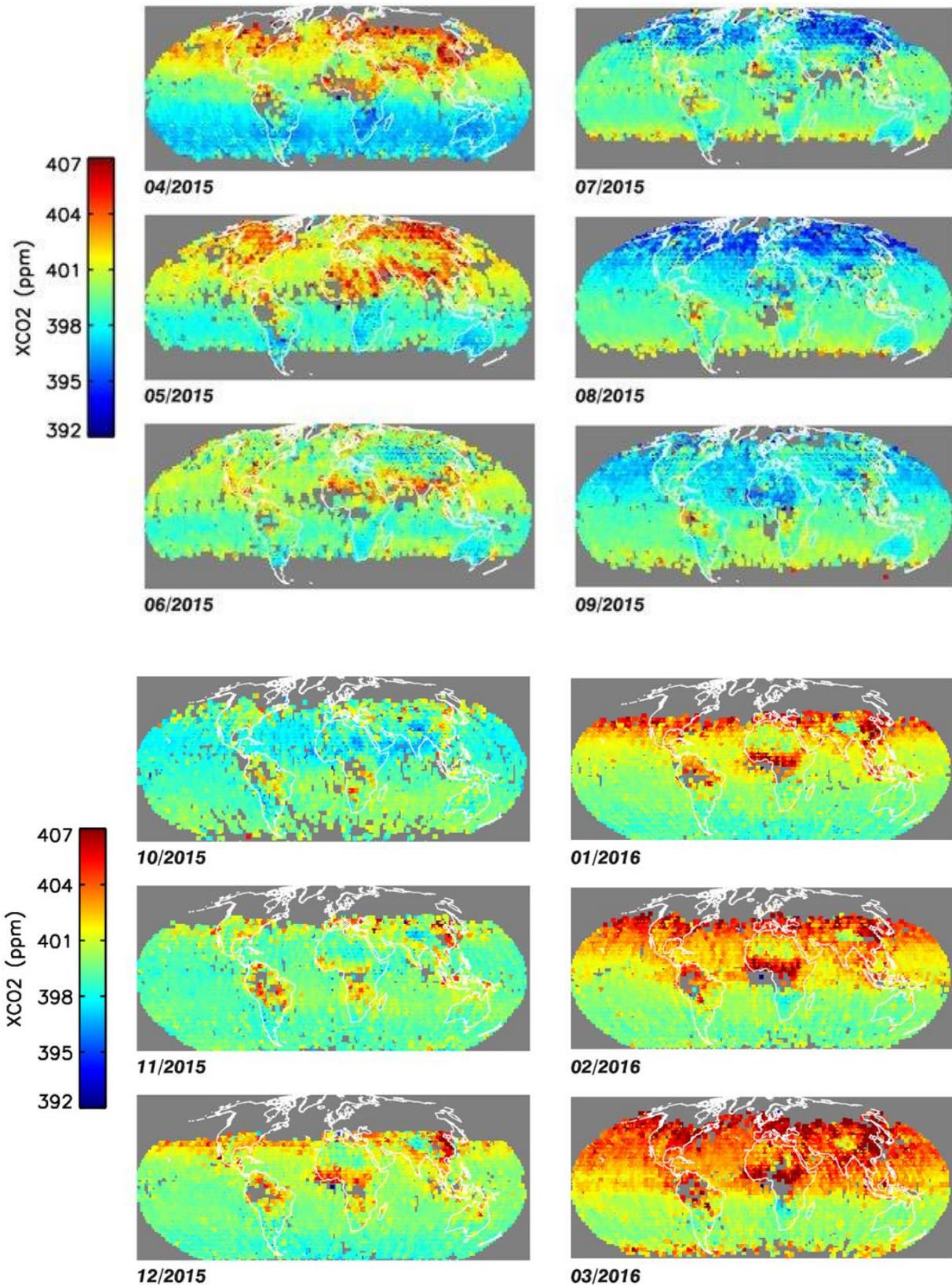


Figure 1.2. Cartes du rapport de mélange de la colonne totale de CO₂ dans l'air sec mesuré à partir de OCO-2 d'avril 2015 à mars 2016. D'après Eldering et al. (2017).

1.2 MicroCarb et la bande d'absorption de O₂ à 1.27 μm

Avec comme objectif la surveillance du CO₂ à l'échelle globale, la France a décidé de lancer le projet MicroCarb, le 8 décembre 2015 à Paris, lors de la conférence climatique COP21 ou 21ème Conférence de Paris (Pasternak et al., 2017). Toutefois, les prémices du projet MicroCarb remontent à janvier 2011, avec des discussions initiées avec la NASA lors des réunions de coordination opérationnelle entre les agences impliquées dans l'Afternoon-Train (ou A-Train). La phase A du projet MicroCarb s'est étendue de 2012 à 2013.

Ainsi, l'objectif scientifique de la mission MicroCarb est la surveillance et la caractérisation des flux de CO₂, c'est-à-dire les échanges entre les sources (naturelles ou anthropiques) et les puits (l'océan, les terres et la végétation) à l'échelle planétaire.

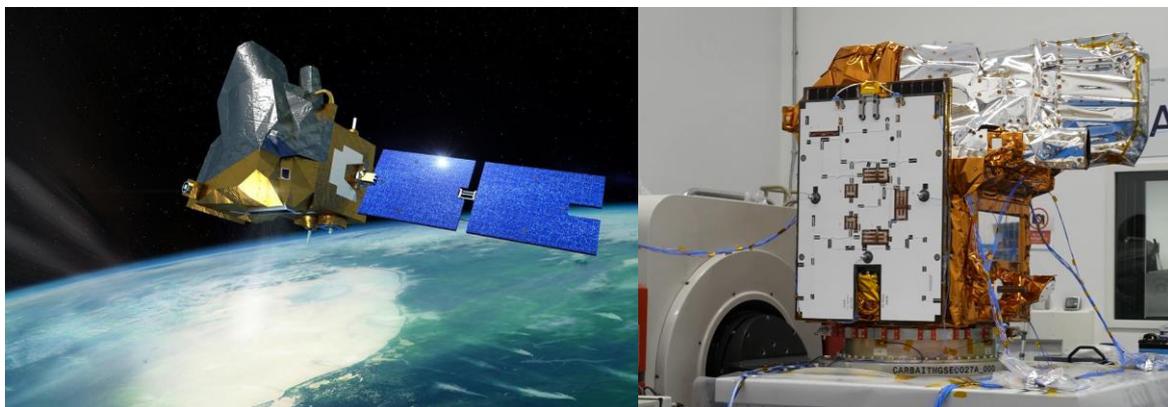


Figure 1.3: (Gauche) Vue d'artiste du satellite Microcarb en orbite (CNES/SATTLER Oliver, 2021) (Droite) Satellite MicroCarb lors de tests de vibrations de l'axe Z (CNES/Benoit Cerantola, 2023).

Le financement de la mission est assuré d'une part grâce au Programme d'Investissement d'Avenir, géré par le Commissariat Général à l'Investissement via une convention passée entre le CNES et l'Agence Nationale de la Recherche, et d'autre part grâce à la Subvention pour Charges de Service Public reçue par le CNES. En outre, le CNES a un partenariat avec l'agence spatiale britannique UKSA qui finance une partie de l'instrument, l'intégration plateforme et satellite, et collabore à la science. Enfin, l'Union Européenne à travers son programme H2020/IOD-IOV finance également via l'ESA le déploiement du centre de mission chez EUMETSAT, et le lancement sur VEGA-C. Au moment de l'écriture de cette thèse, le lancement de MicroCarb est prévu en mars 2025 depuis le Centre Spatial Guyanais à Kourou

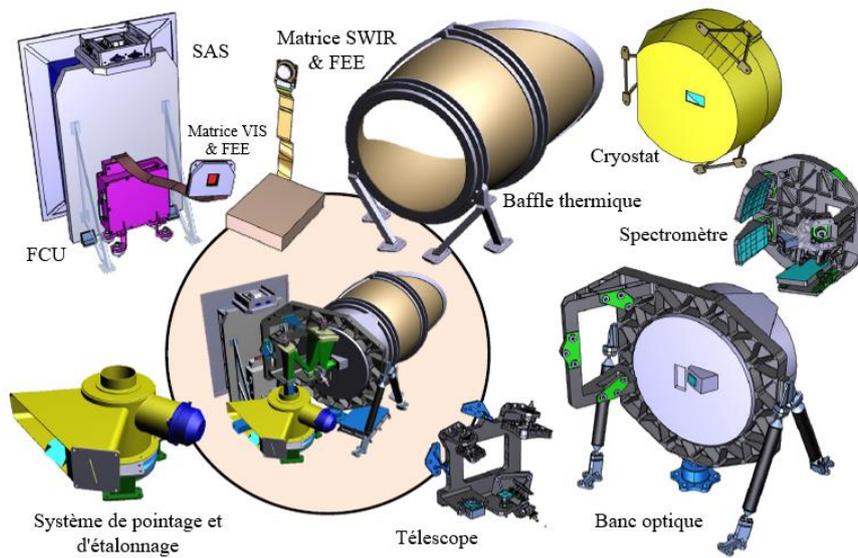
sur une orbite héliosynchrone d'altitude 650 km et d'heure locale 10h30. Le système reste compatible avec un changement éventuel d'heure locale (13h30).

La mission MicroCarb repose sur un spectromètre à réseau infrarouge à haute résolution spectrale embarqué à bord d'un microsatellite. L'objectif est de pouvoir mesurer la concentration atmosphérique en CO₂ sur l'ensemble du globe avec une précision (erreur aléatoire) meilleure que 0.4 ppmv et un très faible biais inférieur à 0.04 ppmv. Les performances requises pour l'instrument MicroCarb sont listées dans le Tableau 1. La mise en œuvre mécanique sur un microsatellite est possible grâce à une conception très compacte de l'instrument, doté d'un télescope unique, d'une fente par bande, d'un réseau unique et d'un détecteur panchromatique Sofradir Next Generation de 1024×1024 pixels pour les quatre bandes (Pasternak et al., 2017). L'instrument intègre également un imageur dont la fonction essentielle est de détecter des nuages dont la présence provoquerait des mesures erronées du spectromètre. La masse totale du satellite, y compris la charge utile, est d'environ 190 kg pour une puissance de 100 W.

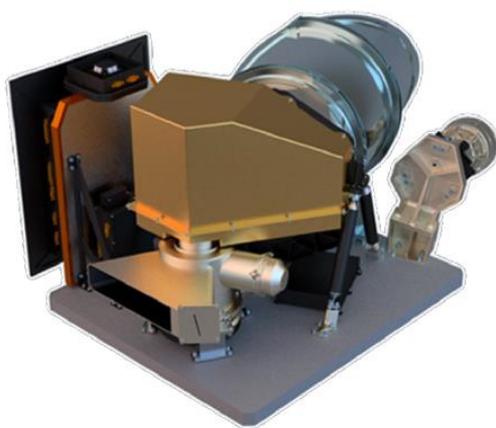
Tableau 1. Performances requises pour l'instrument Microcarb

	Erreur aléatoire	Biais
Pression de surface	< 1 hPa	< 0.1 hPa
Rapport de mélange de CO ₂	< 0.4 ppmv	< 0.04 ppmv

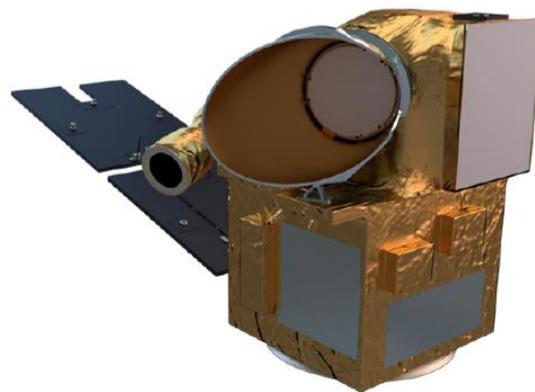
MicroCarb utilisera trois modes d'observation : (1) des mesures nadir au-dessus des terres, avec une taille de pixel au sol de 4.5 km (across track) × 9 km (along track) ; (2) des mesures au glint au-dessus des océans et des lacs avec une taille de trace variable mais de même ordre de grandeur que la configuration nadir ; et (3) des observations en mode urbain qui recueillent une série de mesures avant et arrière du CO₂ atmosphérique avec une résolution spatiale de 2.25 km × 2.25 km lorsque le satellite passe au-dessus d'une région cible, par exemple une ville (Wu et al., 2023).



Vue éclatée de l'instrument MicroCarb



Vue d'ensemble de l'instrument MicroCarb



Le satellite MicroCarb assemblé

Figure 1.4: Représentation détaillée de MicroCarb (adaptée de Pasternak et al., 2017).

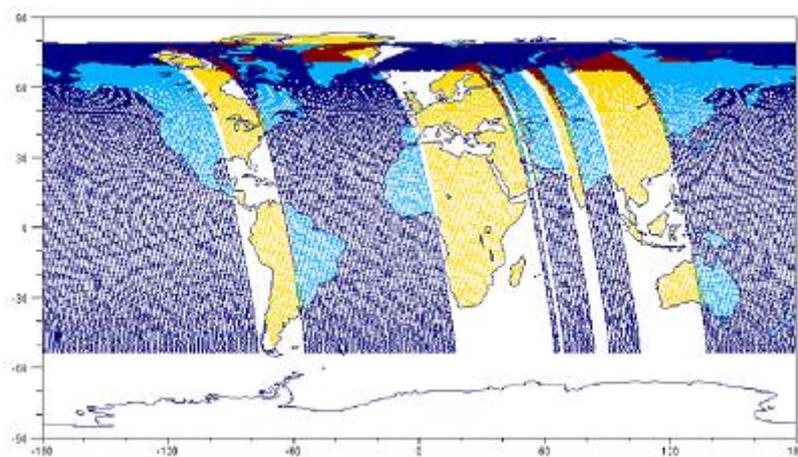


Figure 1.5: Exemple de répartition des modes d'observations nadir (jaune) et glint (bleu). (CNES, 2024)

Pour observer le CO₂, les instruments spatiaux passifs (spectromètres) mesurent les spectres atmosphériques résultant de l'interaction entre le rayonnement (solaire ou émis par la Terre ou l'atmosphère) et les molécules. Ces spectres contiennent à certaines longueurs d'ondes la signature de la molécule de CO₂. En effet, le dioxyde de carbone est un gaz présentant des raies d'absorption dans le domaine du proche infrarouge dans des bandes centrées à 1.6 µm et 2.0 µm. Ces bandes indiquent la présence du CO₂ et la profondeur des raies d'absorption renseigne sur la colonne de CO₂, c'est-à-dire la quantité totale de CO₂ dans la colonne d'air observée. En particulier, la bande faible de CO₂ autour de 1.6 µm est relativement peu affectée par l'absorption d'autres gaz, et les spectres haute résolution de cette bande sont très sensibles à la colonne de CO₂ près de la surface. Ces deux bandes à 1.6 et 2.0 µm, sont utilisées par MicroCarb et sont désignées sous les appellations respectives de B1 et B2.

Afin de normaliser la colonne brute de CO₂ (obtenue en molécules.cm⁻²) et obtenir le rapport de mélange de CO₂ moyenné sur la verticale, appelé XCO₂ (en partie par million par volume ou ppmv), il est nécessaire de mesurer la colonne d'air, c'est à dire la pression de surface. Comme le montre le Tableau 1, dans le cas de MicroCarb, la pression de surface doit être mesurée avec une erreur aléatoire inférieure à 1 hPa et un biais inférieur à 0.1 hPa pour répondre aux performances requises sur la mesure de XCO₂. Pour mesurer cette pression, on acquiert généralement les spectres mesurés dans une bande étroite caractéristique de la molécule d'oxygène O₂ à 0.76 µm. Cette bande permet d'obtenir la colonne de O₂ qui est un gaz très stable dans l'atmosphère, avec un rapport de mélange quasi fixe d'environ 0.2095. Le rapport de mélange XCO₂ s'obtient alors par le rapport des colonnes mesurées de CO₂ et de O₂ :

$$XCO_2 = \frac{\text{Colonne de CO}_2}{\text{Colonne de O}_2} \times 0.2095$$

Toutefois, en fonction de la longueur d'onde, le trajet optique suivi par la lumière solaire à travers l'atmosphère peut varier considérablement. En effet, la diffusion de la lumière par les aérosols et les nuages présents dans l'atmosphère modifie ce trajet optique selon des propriétés qui varient fortement avec la longueur d'onde.

Étant donné la distance spectrale relativement grande entre les bandes du CO₂ à 1.6 et 2.0 µm, et celle de de O₂ à 0.76 µm, il en résulte que le rayonnement rétrodiffusé dans chaque bande peut avoir parcouru des trajectoires atmosphériques distinctes. Ce phénomène peut engendrer

des erreurs notables lors du calcul du rapport de mélange de CO₂, car les colonnes de CO₂ et de O₂ pourraient ne pas correspondre aux mêmes trajets atmosphériques. Par exemple, en comparaison avec un trajet optique de référence, en raison de la distribution quasi-homogène du CO₂ dans toute la colonne atmosphérique, une augmentation du trajet optique pour CO₂ non équivalente à celle de O₂ s'accompagne généralement d'une absorption accrue du CO₂ et, par conséquent, d'une surestimation du rapport de mélange de CO₂. Inversement, un raccourcissement du trajet optique pour CO₂ non équivalent à celui de O₂ entraîne une sous-estimation du CO₂ atmosphérique (Butz et al 2009). Plusieurs études font état des incertitudes sur la mesure de CO₂ due aux aérosols et nuages (e.g., Kuang et al., 2002 ; Houweling et al., 2005 ; Frankenberg et al., 2012 ; Jung et al., 2016). Malgré les méthodes de correction ou de compensation de la modification du trajet optique par une représentation explicite des aérosols et des nuages dans l'extraction de XCO₂, des incertitudes non-négligeables sur XCO₂ demeurent (Butz et al., 2009 ; Rusli et al., 2021).

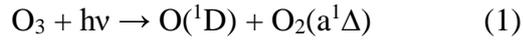
C'est pourquoi l'innovation de la mission MicroCarb est l'ajout de la bande d'absorption de O₂ à 1.27 µm, désignée sous le nom de B4 pour la mission. La bande d'absorption de O₂ à 1.27 µm se révèle théoriquement plus propice à la mesure du CO₂ par rapport à celle de la bande de O₂ à 0.76 µm. En effet, sa plus grande proximité en longueur d'onde avec les bandes de CO₂ à 1.6 et 2.0 µm réduit les incertitudes liées aux propriétés spectrales variables des aérosols et des nuages sur le globe. De plus, l'écartement spectral plus faible entre les différentes bandes réduit la complexité de la conception des instruments. En outre, la bande de O₂ à 1.27 µm est généralement beaucoup plus faible que les bandes de CO₂, ce qui offre une grande gamme de sensibilité aux diffuseurs à différentes altitudes. Par contraste, la bande de O₂ à 0.76 µm est largement saturée et beaucoup plus forte que les bandes de CO₂, ce qui rend difficile l'ajustement spectroscopique (Drouin et al., 2017).

Au sol, la bande de O₂ à 1.27 µm est utilisée depuis plus d'une décennie par les sites du réseau d'observation TCCON (Total Carbon Column Observing Network) à travers le monde (Wunch et al., 2011) et par le système de spectromètre à transformée de Fourier du California Laboratory for Atmospheric Remote Sensing (CLARS-FTS) en visée nadir au Mount Wilson, en Californie, depuis mai 2010 (Wong et al., 2015).

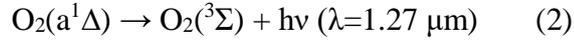
Tableau 2. Principales caractéristiques de l'instrument MicroCarb et de ses quatre bandes (B1, B2, B3, B4).

Type	Spectromètre infrarouge passif			
Principe	Dispersion par Réseau échelle			
Canaux	B1	B2	B3	B4
Espèces principales	O ₂	CO ₂	CO ₂	O ₂
λ min (nm)	758.281	1596.772	2023.018	1264.630
λ centre (nm)	763.500	1607.900	2037.100	1273.400
λ max(nm)	768.817	1618.946	2051.116	1282.191
Résolution (pm)	29.66	62.26	79.00	49.32
Résolution spectrale	> 25 000	> 25 000	> 25 000	> 25 000
Échantillonnage (pm)	10.34	21.69	27.53	17.24
Radiance de référence (W.m ⁻² . Sr ⁻¹ . μm ⁻¹)	75.2	10.4	2.4	18.3
Rapport signal sur bruit par canal à la radiance de référence	480	579	249	503
Imageur	Longueur d'onde : 0.625 μm. Résolution sol : 200 m			
Masse	80 kg			
Consommation	60 W			
Couverture / Cycle	Presque globale en 21 jours			

Depuis l'espace, la bande d'absorption de O₂ à 1.27 μm a depuis longtemps été considérée comme inutilisable car elle est polluée par l'émission de O₂(¹Δ) à 1.27 μm (souvent appelée *airglow* ou *dayglow* en Anglais) qui intervient principalement dans la mésosphère et haute stratosphère (Kuang et al., 2002 ; Wunch et al., 2011). Il s'agit d'une émission spontanée de la molécule d'oxygène O₂ dans son premier état excité a¹Δ_g (noté ¹Δ pour simplifier l'écriture dans le reste du manuscrit). L'oxygène excité O₂(¹Δ) est principalement produit par la photodissociation des molécules d'ozone O₃ (Mlynczak et al., 1993) :



L'émission d'un photon à 1.27 μm intervient alors lorsque l'état excité $\text{O}_2({}^1\Delta)$ se détend spontanément vers l'état fondamental $\text{O}_2({}^3\Sigma)$:



L'airglow de $\text{O}_2({}^1\Delta)$ est l'une des émissions les plus intenses mesurées dans l'atmosphère des planètes telluriques. Il a été observé sur Terre à partir d'aéronefs (Noxon et Vallance Jones, 1962), de fusées (Evans et al., 1968 ; Jones et al., 1970) et du sol (Evans et al., 1970). Il a également été observé à partir d'instruments satellitaires tels que le Solar Mesosphere Explorer (SME) (Thomas et al., 1984), le spectromètre Optical Spectrograph and InfraRed Imager System (OSIRIS) à bord d'ODIN (Llewellyn et al., 2004), le spectromètre SCIAMACHY à bord d'ENVISAT (Burrows et al., 1995 ; Bovensmann et al., 1999), et SABER à bord de TIMED (Russell et al., 1999 ; Mlynczak et al., 2007).

L'airglow de $\text{O}_2({}^1\Delta)$ à 1.27 μm présente un spectre très similaire au spectre d'absorption de O_2 à 1.27 μm utilisé pour estimer le trajet optique de la lumière solaire. Les incertitudes concernant les caractéristiques spectrales et spatiales (à la fois verticales et horizontales) de cette émission ont d'abord contrarié la prise en compte de la bande à 1.27 μm lors de la conception des premières générations de satellites dédiés à la mesure de CO_2 ou CH_4 (Kuang et al., 2002). De plus, on a longtemps pensé que cette émission était sensible aux ondes de gravité, et que les variations d'intensité d'airglow à des échelles spatio-temporelles très petites compliquaient considérablement sa caractérisation dans le cadre d'une mission.

Ces dernières années, des progrès notables ont été réalisés dans la compréhension de l'émission de $\text{O}_2({}^1\Delta)$ grâce à des observations spatiales approfondies. Ces observations ont été effectuées à l'aide d'instruments spatiaux tels que OSIRIS et SCIAMACHY, offrant ainsi des données plus complètes et détaillées. En utilisant les observations au limbe d'OSIRIS, Wiensz (2005) a restitué la distribution verticale des concentrations de $\text{O}_2({}^1\Delta)$ à l'échelle globale et a constaté que l'airglow atteint son maximum de jour près de la stratopause, où l'impact des ondes de gravité est faible. Plus récemment, Sun et al. (2018) ont montré à partir des données de SCIAMACHY que l'impact des ondes de gravité sur l'intensité globale de l'airglow $\text{O}_2({}^1\Delta)$ était

négligeable.

En utilisant les observations au limbe de SCIAMACHY, les études indépendantes de Sun et al. (2018) et Bertaux et al. (2020) ont comparé les spectres d'émission de $O_2(^1\Delta)$ aux spectres d'absorption de O_2 depuis la stratosphère jusqu'à la thermosphère (30-150 km). Ils ont montré que les variations spatiales et spectrales de l'airglow étaient relativement bien comprises, et que ses caractéristiques spectrales pouvaient être adéquatement distinguées de l'absorption de O_2 à la résolution spectrale des spectromètres spatiaux modernes. Selon Bertaux et al. (2020), les facteurs suivants permettent de distinguer les spectres d'airglow et d'absorption de O_2 à $1.27 \mu\text{m}$:

1. Les raies d'airglow sont plus étroites que les raies d'absorption. En effet, l'émission se produit à haute altitude et donc à une faible densité d'air, tandis que l'absorption se produit essentiellement dans la basse atmosphère à forte densité. Par conséquent, chaque raie d'absorption est élargie par des collisions.
2. L'émission à $1.27 \mu\text{m}$ augmente linéairement avec la colonne de $O_2(^1\Delta)$ à toutes les longueurs d'onde, ce qui se traduit par une forme relative constante du spectre d'émission. En revanche, le spectre d'absorption n'est pas linéaire : la transmittance $Tr = \exp(-\tau)$ se sature pour des épaisseurs optiques élevées de O_2 ($\tau > 1$), et la forme spectrale d'absorption n'est pas constante mais dépend du facteur de masse d'air.
3. L'absorption induite par collision (CIA) n'affecte que le spectre d'absorption de O_2 car elle est proportionnelle au carré de la densité de O_2 et donc confinée aux altitudes les plus basses. Ainsi elle est totalement négligeable dans la haute atmosphère où se produit l'émission.
4. Le rapport entre l'émission de $O_2(^1\Delta)$ et l'absorption de O_2 n'est pas constant, mais une fonction continue du nombre d'onde ν (en cm^{-1}).
5. Les températures près de la surface et dans la mésosphère sont différentes, ce qui dicte des populations différentes des niveaux de rotation.

En plus de la mesure de concentration de CO_2 depuis l'espace, la bande d'absorption de O_2 à $1.27 \mu\text{m}$, une fois débarrassée de l'airglow $O_2(^1\Delta)$, s'avère particulièrement adaptée à la mesure du méthane (CH_4) depuis l'espace. En effet, le méthane présente des bandes d'absorption à $1.7 \mu\text{m}$ et $2.4 \mu\text{m}$. Comme pour le CO_2 , la bande d'absorption de O_2 à $1.27 \mu\text{m}$ est donc

significativement plus proche des bandes d'absorption du méthane que la bande d'absorption de O_2 à $0.76 \mu\text{m}$ traditionnellement utilisée. L'utilisation de la bande à $1.27 \mu\text{m}$ peut donc contribuer à réduire les incertitudes liées aux propriétés spectrales variables des aérosols et des nuages dans la mesure du méthane atmosphérique, l'un des principaux gaz à effet de serre. Ainsi, un satellite récemment lancé en mars 2024, MethaneSat (Rohrschneider et al., 2021), prévoit pour la première fois d'utiliser la bande de O_2 à $1.27 \mu\text{m}$ pour inverser le rapport de mélange de méthane depuis l'espace, en complément des autres bandes traditionnelles.

1.3 Objectifs de la thèse

L'étude menée par Sun et al. (2018) a montré que si l'airglow n'était pas pris en compte dans les observations spatiales au nadir, cela entraînait un biais négatif d'environ 10 % sur la mesure de la colonne de O_2 dans la bande à $1.27 \mu\text{m}$. Ce biais important est de toute évidence incompatible avec l'objectif de pouvoir cartographier depuis l'espace les contrastes régionaux de CO_2 , qui sont au plus de 2 % et la plupart du temps inférieurs à 0.25 % (1 ppmv, Miller et al., 2007). L'analyse quantitative de l'émission de $O_2(^1\Delta)$ est donc d'importance capitale pour atteindre les buts affichés de Microcarb, et au-delà pour toutes les missions spatiales employant la bande de O_2 à $1.27 \mu\text{m}$ pour la mesure des gaz à effet de serre.

L'objectif principal de la thèse est par conséquent de conduire une analyse complète de notre compréhension quantitative de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$, d'en identifier les biais éventuels et leur cause, et de tenter de les corriger. Ce travail est un prérequis pour une estimation précise de la colonne de O_2 à partir de la bande à $1.27 \mu\text{m}$. En effet, le calcul théorique de l'airglow fournira à Microcarb l'information a priori dans l'algorithme de restitution du spectre d'émission de $O_2(^1\Delta)$, qui sera ensuite être éliminé pour ne conserver que le spectre d'absorption de O_2 à $1.27 \mu\text{m}$. Au cas où les spectres d'émission et d'absorption ne pourraient être correctement distingués, ce qui peut être le cas pour des raisons instrumentales ou pour de futures missions ne disposant pas d'une résolution spectrale suffisante, le calcul théorique de l'airglow sera directement retiré du spectre observé à $1.27 \mu\text{m}$, rendant d'autant plus nécessaire une excellente précision de la modélisation de $O_2(^1\Delta)$.

La démarche suivie dans cette thèse s'appuiera essentiellement sur un nouveau modèle

d'airglow de $O_2(^1\Delta)$, intégré à un modèle global de chimie-transport tridimensionnel avancé, appelé REPROBUS. Ses prédictions seront comparées à un large ensemble de données satellitaires décrivant la distribution spatio-temporelle de l'airglow ainsi que les espèces chimiques impliquées dans cette émission à $1.27 \mu\text{m}$.

Cette thèse s'inscrit dans la poursuite et l'approfondissement des travaux de Bertaux et al. (2020), qui ont utilisé REPROBUS pour conduire une première comparaison avec un sous-ensemble réduit (3 jours par mois) des mesures d'airglow par l'instrument spatial SCIAMACHY. Dans leur étude, Bertaux et al. (2020) ont mis en évidence que le modèle d'airglow de REPROBUS sous-estimait de manière systématique l'émission intégrée verticalement de $O_2(^1\Delta)$ d'environ -13 % par rapport aux mesures de SCIAMACHY en mode nadir. Lorsque REPROBUS est comparé aux observations au limbe de SCIAMACHY, il apparaît que le désaccord entre le modèle et les observations se situe essentiellement entre 40 et 70 km (Figure 1.6). Dans cette couche qui s'étend de la haute stratosphère à la basse mésosphère, REPROBUS sous-estime l'émission de $O_2(^1\Delta)$ de -10 à -45 %, le déficit maximal étant observé au-dessus de la stratopause vers 57 km dans les tropiques. Bertaux et al. (2020) ont attribué cette divergence au déficit d'ozone noté dans le modèle par rapport aux mesures de l'instrument GOMOS à bord d'ENVISAT. Ce résultat peut être rapproché des premiers travaux de Sandor et al. (1997), qui ont comparé les mesures de $O_2(^1\Delta)$ conduites au National Radio Astronomy Observatory (NRAO) en Janvier 1992 à un modèle photochimique unidimensionnel (Siskind et al., 1995). Cette étude a montré que le calcul théorique de $O_2(^1\Delta)$ par leur modèle conduisait à une sous-estimation de $O_2(^1\Delta)$ de -17% en moyenne (variant de 3 à 33 %) entre 50 et 70 km. Sandor et al. (1997) ont souligné que la sous-estimation de $O_2(^1\Delta)$ était cohérente avec la sous-estimation de la quantité d'ozone calculée par leur modèle dans la mésosphère.

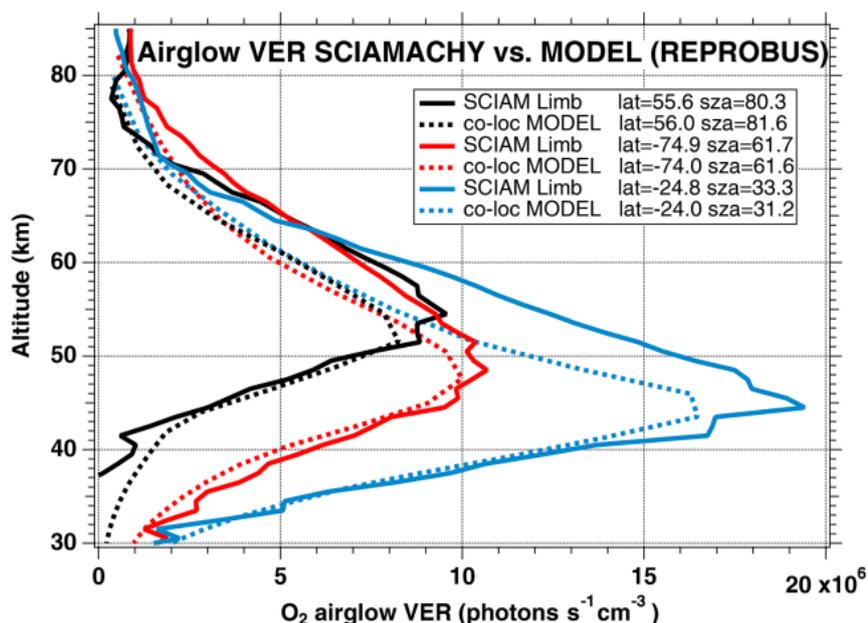


Figure 1.6. Exemple du taux d'émission volumique de $O_2(^1\Delta)$ ($\text{photons.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) observé par SCIAMACHY et calculé par le modèle REPROBUS pour le 3 janvier 2007. Trois profils sont tracés à des angles zénithaux solaires d'environ 30° , 60° et 80° , indiqués dans la légende. Les profils de SCIAMACHY sont représentés par des lignes pleines et les profils REPROBUS colocalisés sont représentés par des lignes en pointillés. D'après Bertaux et al. (2020).

En poursuivant l'objectif d'un calcul de l'airglow aussi précis que possible, un enjeu majeur de cette thèse est donc de déterminer les causes de la sous-estimation de l'airglow par les modèles photochimiques actuels. Ce désaccord est-il révélateur d'un manque important dans notre connaissance de la chimie de la haute stratosphère et mésosphère ? l'ozone - qui est la source principale de $O_2(^1\Delta)$ - est-il effectivement sous-estimé dans la mésosphère lorsqu'on utilise des observations étendues et un modèle de dernière génération ? si oui, quelles en sont les causes, et comment y remédier ? Peut-on rapprocher la sous-estimation de l'airglow au déficit d'ozone "historique" documenté depuis les années 1980 dans les modèles stratosphériques ? Ce déficit est-il toujours présent dans un modèle moderne tel que REPROBUS qui adopte les données de cinétique chimique les plus récentes ? Telles sont les questions qui seront abordées dans ce travail.

Pour y répondre, le présent manuscrit est organisé de la façon suivante :

Le deuxième chapitre présente les généralités de l'atmosphère moyenne, en examinant à la fois

sa dynamique et ses processus photochimiques. Comprendre ces aspects est important car c'est dans cette région de l'atmosphère qu'intervient essentiellement l'émission de $O_2(^1\Delta)$.

Le troisième chapitre se concentre sur la modélisation globale de la chimie et du transport de l'atmosphère moyenne avec le modèle tridimensionnel REPROBUS. Basé sur plus d'une centaine de réactions chimiques et forcé par des analyses météorologiques, REPROBUS inclut une description complète de la chimie de l'atmosphère moyenne et calcule la distribution tridimensionnelle de 58 espèces chimiques en fonction du temps. Nous présenterons sa structure générale, son forçage extérieur en termes de vents et de températures, ainsi que sa photochimie.

Dans le chapitre 4, après avoir présenté l'historique des observations de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$, nous décrirons la chaîne complète de mécanismes physico-chimiques conduisant à l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ dans l'atmosphère terrestre, et comment celle-ci est représentée dans le modèle REPROBUS.

Dans le chapitre 5, nous comparerons le modèle aux observations satellitaires afin d'étendre les recherches de Bertaux et al. (2020) sur une période temporelle plus longue et une couverture spatiale plus étendue. Pour cela, nous nous appuierons sur les mesures d'airglow acquises par l'instrument SABER embarqué sur le satellite TIMED, qui fournit des données continues d'airglow depuis plus de deux décennies. On s'appuiera également sur les observations d'ozone de l'instrument MLS à bord du satellite AURA.

Au cours du chapitre 6, nous explorerons diverses approches pour remédier au déficit d'ozone diagnostiqué dans le modèle. Nous commencerons par examiner la modélisation des radicaux hydrogénés, qui sont les principaux destructeurs d'ozone dans la mésosphère. Ensuite, nous étudierons l'impact de l'initialisation du modèle par les profils de O_3 et de H_2O . Nous procéderons également à une amélioration la photodissociation de O_2 dans la région de Lyman alpha. Enfin, nous évaluerons l'impact de la température et nous conclurons en examinant un nouveau processus de formation d'ozone.

Les efforts précédents aboutissent à la mise au point d'une version optimisée de REPROBUS. Dans le chapitre 7, nous procéderons à une réévaluation de l'airglow calculé par le modèle, en le confrontant aux observations de SABER. Nous établirons ensuite, à partir de nos simulations

REPROBUS, une climatologie synthétique de l'airglow qui pourra être utilisée dans les algorithmes opérationnels de MicroCarb.

Dans le chapitre 8, nous étudierons l'impact du phénomène des réchauffements soudains sur la climatologie de l'airglow que nous avons établie. Ces réchauffements soudains, caractérisés par une augmentation rapide et importante de la température dans la haute atmosphère, ont des répercussions significatives sur la dynamique de l'atmosphère moyenne. Nous montrerons sur quelques exemples comment ces événements affectent les propriétés de l'airglow, notamment son intensité, sa distribution spatiale et ses variations temporelles.

Enfin le chapitre 9 présentera les conclusions de ce travail et quelques-unes de ses perspectives.

2. L'atmosphère moyenne

L'atmosphère terrestre est la couche gazeuse qui enveloppe la Terre, que l'on appelle communément l'air. Elle est maintenue en place par la force gravitationnelle qui l'empêche de se disperser dans l'univers. L'air sec, dépourvu de vapeur d'eau, est principalement constituée d'azote (environ 78.05%) et d'oxygène (environ 20.95%) avec de faibles proportions d'autres gaz tels que l'argon, le dioxyde de carbone et l'ozone. Ce mélange gazeux joue un rôle vital en préservant la vie sur Terre : il filtre le rayonnement solaire ultraviolet, régule la température de surface par le biais de l'effet de serre et atténue considérablement les écarts de température entre le jour et la nuit.

L'atmosphère terrestre se subdivise généralement en couches distinctes, délimitées par des inversions successives du gradient vertical de température. Ces couches sont associées à des processus physico-chimiques et des dynamiques différents.

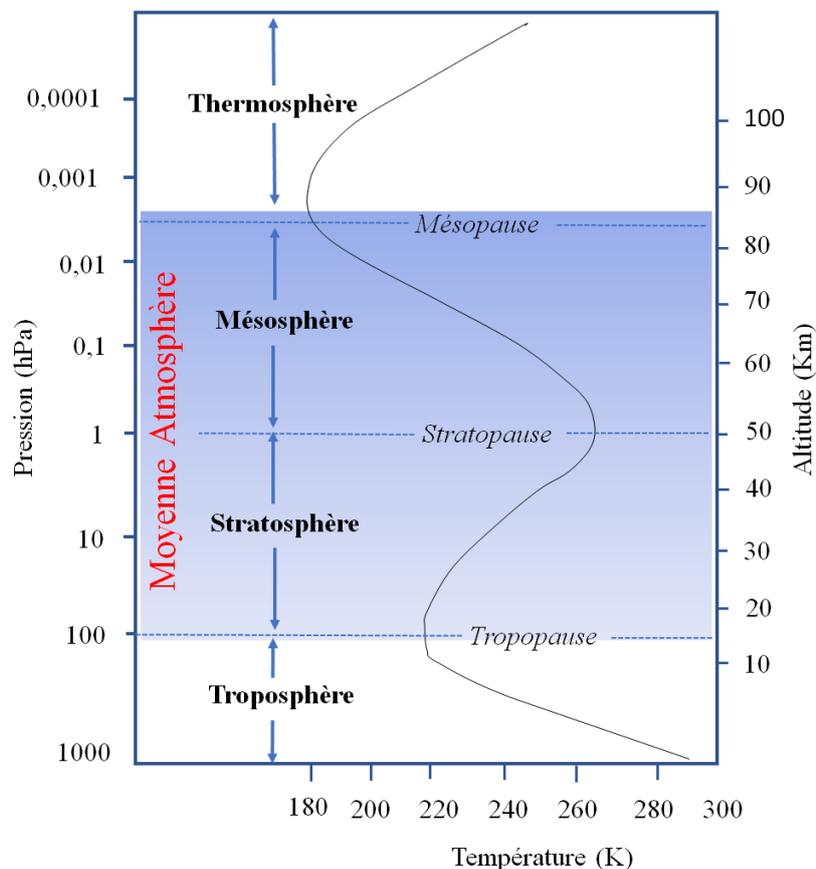


Figure 2.1: Profil de température climatologique, en fonction de l'altitude et de la pression.

La troposphère est la couche la plus proche de la surface terrestre et la plus dense de l'atmosphère (environ 80 % de la masse totale, dont 99% de la vapeur d'eau totale). C'est véritablement l'usine météorologique où se déploient les processus atmosphériques les plus actifs, incluant la formation des nuages, les phénomènes de précipitations et les orages. La troposphère est chauffée par le bas par transfert de chaleur depuis la surface continentale ou océanique, là où le rayonnement solaire de haute énergie est absorbé et réémis sous forme d'infrarouges. En conséquence, la température décroît régulièrement à mesure que l'on s'élève dans la troposphère, diminuant d'environ 6 degrés Celsius par kilomètre jusqu'à atteindre un minimum d'environ -55°C , définissant ainsi la tropopause. L'altitude de la tropopause varie en fonction de la latitude et de la saison, allant de 5 à 6 km aux pôles à 16 à 18 km à l'équateur.

Au-delà de la tropopause, la stratosphère se dessine, caractérisée par un renversement du profil vertical de température : la température augmente progressivement avec l'altitude, atteignant une valeur maximale d'environ 270 K vers 50 kilomètres, à la stratopause. Contenant environ 9,9 % de la masse de l'atmosphère, la stratosphère est caractérisée par une forte concentration en ozone, qui explique son gradient de température positif. En effet, l'ozone absorbe les rayonnements solaires ultraviolets (UV) et réchauffe ainsi la stratosphère. Ce gradient de température positif a pour effet d'inhiber les mouvements verticaux, conférant ainsi à cette couche une forte stratification et stabilité.

Cependant, ce réchauffement dû à l'absorption du rayonnement UV par l'ozone est contrebalancé par un refroidissement causé par les émissions infrarouges associées aux espèces présentant des raies rovibrationnelles intenses (gaz à effet de serre) comme le dioxyde de carbone (CO_2), la vapeur d'eau (H_2O), et l'ozone (O_3). Vers 50 km d'altitude, la quantité d'ozone diminue significativement, et le refroidissement dû à l'émission infrarouge prend le dessus, inversant à nouveau le gradient de température : c'est la stratopause, marquant la limite basse de la mésosphère.

La mésosphère s'étend généralement d'environ 50 km à environ 85 kilomètres (Brasseur et Solomon, 1986) et a parfois été désignée sous le nom d'“ignorosphère” (Pearce, 1999) en raison des difficultés à obtenir des mesures in-situ de constituants atmosphériques dans cette zone. Elle est caractérisée par une décroissance de la température avec l'altitude : c'est une couche thermiquement instable, favorisant les mouvements verticaux de l'air. La mésopause, qui marque la limite supérieure de la mésosphère, est la zone la plus froide de l'atmosphère terrestre, avec des températures descendant souvent en dessous de -90°C .

Enfin, au-dessus de la mésopause (85 km) se trouve la thermosphère, caractérisée par un gradient de température positif comme pour la stratosphère. En effet, l'air y est réchauffé par l'absorption par O_2 des rayons ultraviolets de très courtes longueurs d'ondes. La température peut y osciller entre 300°C et 1600°C en fonction de l'activité solaire. La thermosphère se prolonge jusqu'à la frontière extérieure de l'atmosphère, l'exosphère, qui se trouve à environ 500 km d'altitude. Cependant, cette frontière peut varier considérablement en fonction de l'activité solaire. La thermosphère et la mésosphère ensemble sont parfois appelées l'ionosphère en raison de la présence d'ions - des particules chargées - dans ces couches.

Dans notre travail, nous nous intéressons principalement à la stratosphère et la mésosphère qui constituent ensemble ce qu'on appelle l'atmosphère moyenne (*middle atmosphere* en Anglais). En effet, c'est presque exclusivement dans cette région de l'atmosphère qu'intervient l'émission de $\text{O}_2(^1\Delta)$ à $1.27\ \mu\text{m}$.

2.1 Processus dynamiques

La stratosphère se caractérise par de faibles transports verticaux en raison du gradient thermique positif. Pour donner un ordre de grandeur, le transport est environ 1000 fois plus important dans la direction horizontale que verticale.

2.1.1 La circulation zonale

La circulation zonale dans la moyenne atmosphère est illustrée sur la Figure 2.2 et la distribution de température sur la Figure 2.3 aux solstices de janvier et juillet.

Dans la moyenne et haute stratosphère, la température décroît uniformément du pôle d'été vers le pôle d'hiver, créant ainsi un gradient de température négatif depuis le pôle d'été vers le pôle d'hiver (Figure 2.2). Ce gradient de pression méridional engendre des vents dont le sens sera dicté par la force de Coriolis. C'est pourquoi un fort courant d'ouest (vent positif), soufflant de l'ouest vers l'est, est observé dans l'hémisphère d'hiver, centré vers 60°N dans la moyenne et haute stratosphère (Figure 2.3). Il est communément nommé polar night jet (ou PNJ, acronyme anglais pour désigner le courant jet de la nuit polaire). Le PNJ matérialise la frontière entre les moyennes latitudes et le vortex polaire, où des températures très faibles sont relevées. À l'inverse, dans l'hémisphère d'été, on observe un vent d'est communément appelé jet de l'hémisphère d'été, qui souffle de l'est vers l'ouest. On parle alors de la circulation anticyclonique d'été. Ces jets de la moyenne atmosphère se ferment vers 80 km.

Dans la basse stratosphère, la situation est différente. En effet, dans cette région, la température est minimale à l'équateur et maximale au pôle d'été et dans les moyennes latitudes de l'hémisphère d'hiver. Ainsi dans la basse stratosphère, l'ensemble des deux hémisphères est dominé par une circulation d'ouest avec, en particulier, la présence du courant jet subtropical localisé à l'interface entre la troposphère et la stratosphère et centré vers 30-40° de latitude. Ce courant jet subtropical est communément appelé le jet-stream.

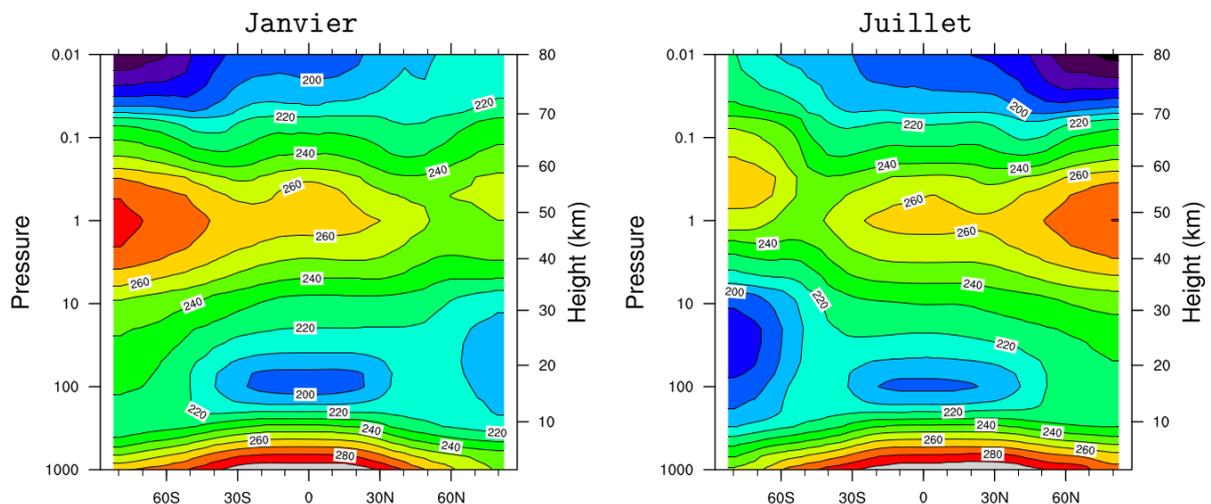


Figure 2.2: Coupes latitude-pression de la température (K) moyennée zonalement d'après la climatologie SPARC (Randel et al., 2004 ; Saint-Martin, 2010) pour les mois de janvier (gauche) et de juillet (droite). L'intervalle des contours est de 10 K.

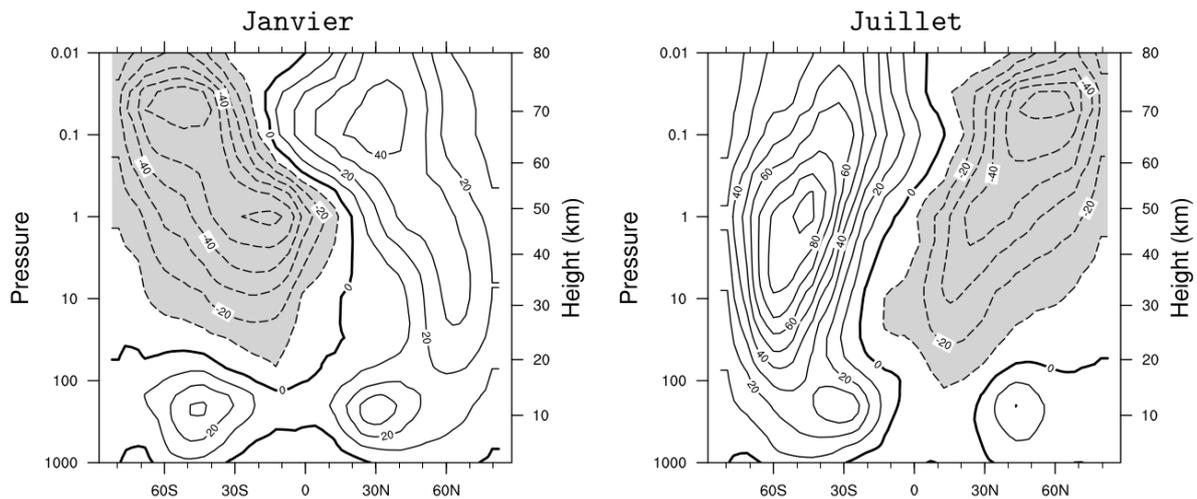


Figure 2.3: Coupes latitude-pressure du vent zonal ($m.s^{-1}$) moyenné zonalement d'après la climatologie SPARC (Randel et al., 2004; Saint-Martin, 2010) pour les mois de janvier (gauche) et de juillet (droite). L'intervalle des contours est de $10 m.s^{-1}$. Les vents d'est (valeurs négatives) sont indiqués par des zones grisées.

Les champs de température observés diffèrent significativement des champs prévus par l'équilibre radiatif, indiquant que l'équilibre atteint résulte d'autres forçages (Andrews et al., 1987). En effet, comme mentionné précédemment, le chauffage de la moyenne atmosphère provient essentiellement de l'absorption des rayonnements ultraviolets par l'ozone (Brasseur and Solomon, 2005). À l'inverse, le refroidissement radiatif est dû à l'émission de rayonnement infrarouge associé aux espèces comme le CO_2 . Par conséquent, le taux de chauffage radiatif net de la moyenne atmosphère varie fortement en fonction des saisons, avec un maximum de chauffage au pôle d'été, où l'ensoleillement est maximal et l'absorption par l'ozone prévaut. Au pôle d'hiver, durant la nuit polaire, l'absence d'ensoleillement induit la domination du refroidissement radiatif par le rayonnement infrarouge.

Toutefois, le champ de température en moyenne climatologique (Figure 2.2) montre que la mésosphère d'hiver est plus chaude que la mésosphère d'été, ce qui est contraire aux prévisions basées uniquement sur le transfert radiatif. De surcroît, la température de la stratosphère d'hiver est moins froide que prévu si l'on considère uniquement le transfert radiatif. L'écart entre la température réelle et la température en situation d'équilibre radiatif trouve son origine dans l'interaction de l'écoulement moyen (zonal) avec des perturbations ondulatoires, appelées aussi eddies. Ces ondes (eddies) sont les ondes de gravité et les ondes de Rossby, ou ondes planétaires. Les ondes de gravité ont une longueur d'onde de l'ordre de la dizaine de kilomètres,

tandis que celle des ondes planétaires est de l'ordre du millier de kilomètres. Elles sont déclenchées par les différences de température air-mer, l'orographie, les variations de relief à la surface, ou par la convection profonde. Cela explique que leur activité soit plus intense dans l'hémisphère nord, où les continents occupent une place plus importante. Les ondes de gravité freinent l'écoulement moyen lorsqu'elles déferlent dans la mésosphère et contribuent à la fermeture du jet (i.e. la vitesse du vent devient nulle) au niveau de la mésopause. Les ondes de Rossby déferlent dans la stratosphère aux moyennes latitudes, et freinent le jet d'ouest de l'hémisphère d'hiver.

2.1.2 La circulation méridienne moyenne

Ces modifications de l'écoulement moyen (zonal) par les ondes de gravité et les ondes de Rossby s'accompagnent d'une circulation méridienne, c'est-à-dire un mouvement dans les directions verticale et nord-sud, représentée schématiquement en Figure 2.4.

Dans la mésosphère, la circulation méridienne se caractérise par un mouvement du pôle d'été vers le pôle d'hiver associé à un mouvement ascendant au pôle d'été et subsident au pôle d'hiver. Dans les régions de subsidence (ascendance), l'air se réchauffe (refroidit) par compression (détente) adiabatique. C'est la raison pour laquelle les températures polaires en hiver sont nettement plus hautes (autour de +50 K) que celles prédites par l'équilibre radiatif (Figure 2.3). Cela explique également les très basses températures observées à la mésopause polaire d'été.

Dans la stratosphère, la circulation méridienne se caractérise par deux cellules (à peu près symétriques par rapport à l'équateur) où l'air monte dans la stratosphère au-dessus de la tropopause tropicale, se déplace vers le pôle, puis retourne dans la basse stratosphère aux hautes latitudes. La vitesse verticale typique est de 0.1 mm.s^{-1} , tandis que la vitesse méridienne atteint 1 m.s^{-1} . Il faut à peu près 5 à 6 ans à une parcelle d'air pour être transportée de la troposphère vers la haute stratosphère.

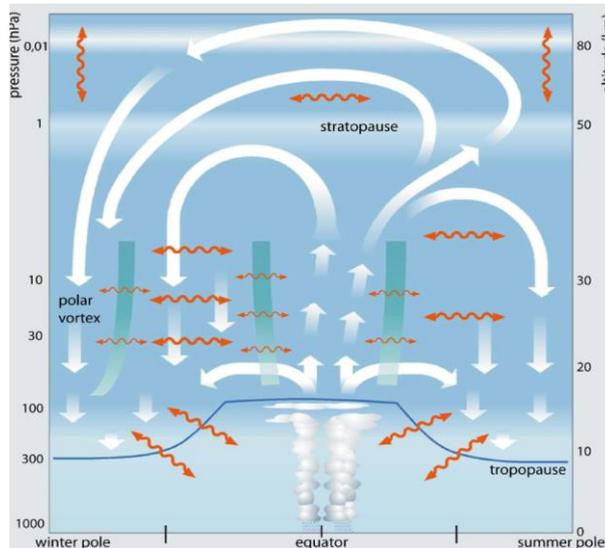


Figure 2.4: Illustration schématique de la circulation méridienne moyenne. Les flèches blanches indiquent la circulation atmosphérique, les flèches doubles oranges représentent les processus de mélange bidirectionnels. Transport et mélange sont tous deux animés par l'activité ondulatoire (des ondes planétaires et de gravité). Les bandes vertes indiquent les barrières stratosphériques à la circulation et au mélange. Elles délimitent zones intertropicales, polaire et de mélange. D'après Bönisch et al. (2011).

Les premières preuves de circulation méridienne moyenne ont été apportées par Brewer (1949) puis Dobson (1956) à partir de mesures de vapeur d'eau et d'ozone. Brewer (1949) tentait d'expliquer le caractère extrêmement sec de la stratosphère, tandis que Dobson (1956) s'attachait à expliquer la différence de localisation entre les régions où l'ozone est produit (aux basses latitudes) et les régions où l'on observe les maxima de concentration d'ozone (basse stratosphère polaire) (Figure 2.5). Cette circulation moyenne méridienne est ainsi communément appelée circulation de Brewer-Dobson. Le terme « circulation de Brewer-Dobson » a été utilisé pour la première fois par Newell (1963) pour expliquer cette circulation globale.

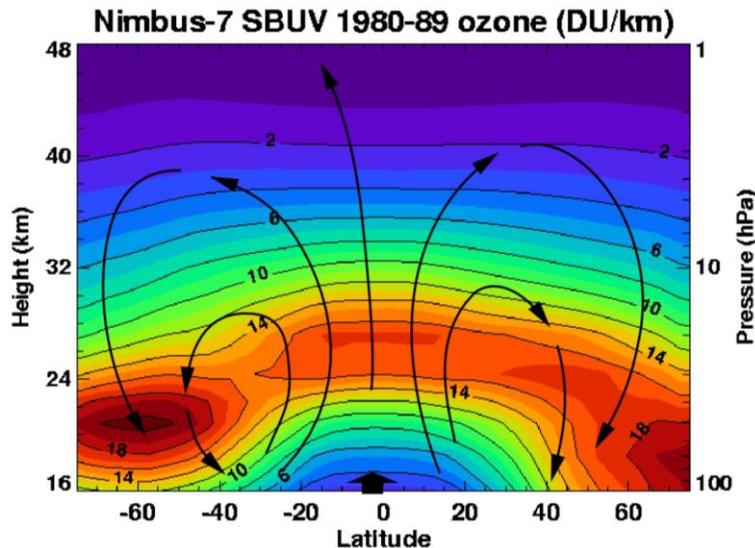


Figure 2.5: Densité d’ozone (en unité Dobson par km) en fonction de la latitude et de l’altitude moyennée sur 9 ans de mesures de Nimbus-7 SBUV de 1980 à 1989. Les flèches noires représentent la circulation méridienne moyenne dite de Brewer-Dobson. La densité d’ozone croît de la couleur bleue à la couleur rouge (Cordero et al., 2008).

2.2 Processus photochimiques et équilibre de la couche d’ozone

L’atmosphère moyenne présente une composition simple comparée à la troposphère, qui regorge d’une grande diversité d’espèces chimiques et de particules en raison de sa proximité avec la surface terrestre. L’ozone est l’espèce caractéristique de la moyenne atmosphère (principalement la stratosphère), elle en régle la température et en explique la dynamique. Et c’est dans la stratosphère que la concentration d’ozone est la plus élevée, ce qui fait la singularité de cette espèce et témoigne de l’existence d’une source d’ozone stratosphérique.

La chimie de l’ozone est le principal moteur de l’airglow de $O_2(^1\Delta)$ dans la moyenne atmosphère. Par conséquent, l’étude de la chimie de l’ozone dans la stratosphère et la mésosphère est essentielle pour comprendre les mécanismes sous-jacents à la formation de $O_2(^1\Delta)$ et à l’intensité de l’émission à $1.27 \mu\text{m}$.

Historiquement, la molécule d’ozone a été identifiée pour la première fois en 1839 par le chimiste Christian Friedrich Schönbein, à l’Université de Bâle en Suisse. Il a remarqué une

odeur particulière émanant d'un gaz généré dans le laboratoire, sans toutefois pouvoir identifier la structure chimique de ce gaz. Schönbein attribua cette odeur à un nouvel élément et l'a nommé "ozone", dérivé du mot grec "ozein" signifiant "sentir". Toutefois, la formule chimique de l'ozone, O_3 , n'a été établie qu'en 1865 par Jacques-Louis Soret.

La découverte de la présence de la couche d'ozone dans l'atmosphère a été réalisée ultérieurement. En 1879, Alfred Cornu, a montré que la lumière solaire arrivant à la surface terrestre ne comportait pas de rayonnement ultraviolet (Cornu, 1879). Il en déduisit que l'absence de lumière ultraviolette était due à son absorption par l'atmosphère terrestre. Parallèlement, en 1881, le physicien anglais Hartley a mis en évidence l'existence d'une forte bande d'absorption de l'ozone dans l'ultraviolet. Cette observation le conduisit à émettre l'hypothèse que la limitation du spectre solaire était due à la présence d'ozone dans l'atmosphère. Mais il fallut attendre 1913 pour que cette hypothèse soit démontrée par des mesures physiques, effectuées par Charles Fabry et Henri Buisson à la Faculté des sciences de Marseille.

La première théorie sur la formation et la destruction de l'ozone, mettant en jeu exclusivement des réactions avec l'oxygène, a été établie par Sydney Chapman en 1929. Chapman a montré que l'ozone O_3 et l'oxygène atomique O interagissent rapidement entre eux, tandis que la somme des deux est liée à des processus chimiques beaucoup plus lents. Ce qui donna naissance à la famille des oxygènes impairs, appelés aussi $O_X = O_3 + O$.

Cependant, le cycle de Chapman ne permet pas d'expliquer les niveaux d'ozone observés dans l'atmosphère moyenne. En effet, en ne prenant en compte que les photolyses et réactions chimiques des composés oxygénés (O , O_2 , et O_3), il est possible de calculer le profil d'ozone prédit par le cycle de Chapman. Par exemple, Jacob (1999) a réalisé cette simulation, (Figure 2.6) et a montré que les concentrations d'ozone prédites par le seul cycle de Chapman étaient nettement supérieures aux observations.

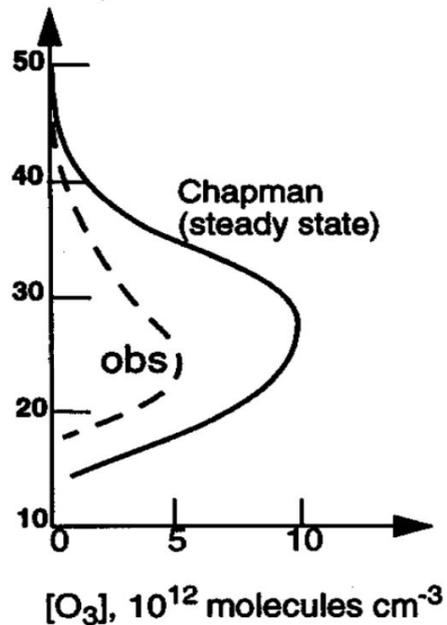


Figure 2.6. Concentrations d’ozone (10^{12} molécules. cm^{-3}) en fonction de l’altitude calculées à partir du cycle de Chapman seul (ligne pleine) et mesurées (en pointillés). Figure adaptée de Jacob (1999).

Entre les années 1950 et 1970, la mise en évidence de cycles catalytiques destructeurs d’ozone a permis d’expliquer le profil d’ozone observé. Par définition, les catalyseurs ne sont pas consommés par les réactions qu’ils catalysent, et peuvent ainsi participer à la destruction de très nombreuses molécules d’ozone malgré leur faible concentration relative.

Dans l’atmosphère moyenne, les catalyseurs impliqués sont :

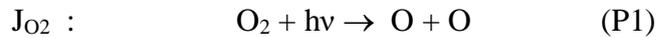
- les composés hydrogénés (HO_x : H, OH, HO_2) identifiés pour la première fois par Bates and Nicolet (1950).
- les composés azotés (NO_x : NO, NO_2) identifiés par Crutzen (1970).
- les composés chlorés (ClO_x : Cl, ClO) identifiés la même année par Molina and Rowland (1974) et Stolarski and Cicerone (1974).
- les composés bromés (BrO_x : Br, BrO) identifiés par Wofsy et al. (1975).

Ces travaux ont valu à Crutzen, Molina, et Rowland le prix Nobel de chimie en 1995. La suite de ce chapitre décrit plus en détail le fonctionnement du cycle de Chapman et des cycles catalytiques de destruction d’ozone.

2.2.1 Chimie des composés oxygénés : le cycle de Chapman

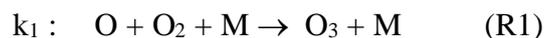
Production des O_x

Sous l'impact du rayonnement ultraviolet, l'oxygène moléculaire subit une photodissociation, générant des atomes d'oxygène, selon la réaction suivante (Chapman, 1930) :



Où J_{O_2} représente le taux de photodissociation de l'oxygène moléculaire. Cette photodissociation n'a lieu qu'aux longueurs d'ondes inférieures à 242 nm. Plus spécifiquement, aux longueurs d'ondes inférieures à 175 nm (continuum de Schumann-Runge) sont observées les valeurs maximales de la section efficace d'absorption de O_2 . Le rayonnement ultraviolet à ces longueurs d'onde est fortement absorbé par O_2 dès la thermosphère, et est totalement filtré dans la stratosphère. Entre 175 et 205 nm (bandes de Schumann-Runge), l'absorption par O_2 varie très rapidement et très fortement en fonction de la longueur d'onde. Elle est dominante dans la mésosphère et joue un rôle secondaire dans la haute et moyenne stratosphère. Entre 205 et 242 nm (continuum de Herzberg), l'absorption par O_2 est relativement faible et n'intervient qu'à partir de la haute stratosphère. Le continuum de Herzberg domine les autres contributions du spectre d'absorption de O_2 dans la haute et moyenne stratosphère, et est équivalente à celles des bandes de Schumann-Runge dans la basse stratosphère. En termes d'oxygènes impairs O_x , la photodissociation P1 correspond bien à une production de O_x puisque deux atomes d'oxygène O sont créés.

Les atomes d'oxygène produits par P1 réagissent ensuite avec la molécule de dioxygène pour produire l'ozone :



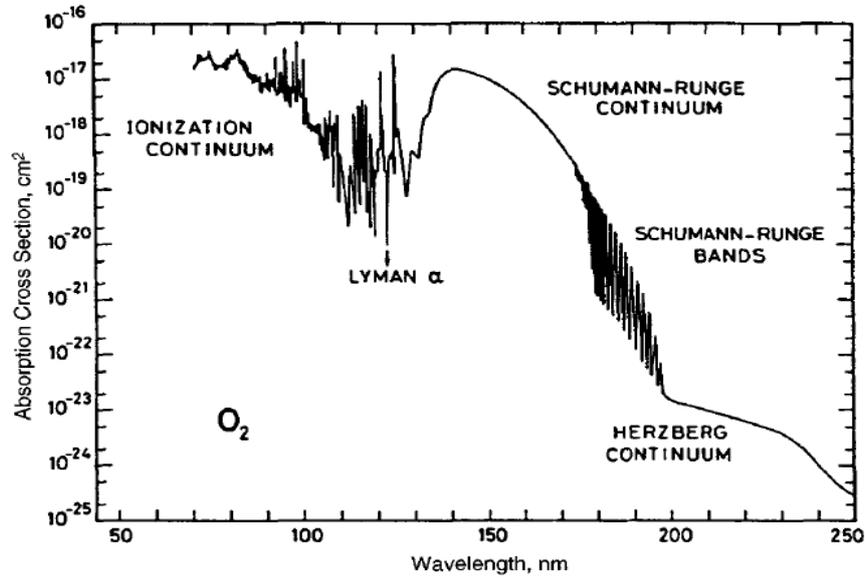
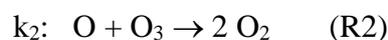


Figure 2.7: Section efficace d'absorption de O_2 (cm^2) en fonction de la longueur d'onde entre 50 et 250 nm (Brasseur and Solomon, 1984).

Le tiers corps M de cette réaction est une molécule d'azote N_2 ou d'oxygène O_2 . Cette réaction est très rapide et ne nécessite que quelques fractions de secondes dans la stratosphère. Elle entraîne également une libération de chaleur, qui correspond à l'énergie de la liaison O- O_2 dans la molécule O_3 . Ceci explique en partie le gradient positif de température observé dans la stratosphère. La réaction R1 est le seul mécanisme prouvé qui conduit à la formation de la molécule d'ozone dans l'atmosphère. En termes de O_x , le bilan de R1 est nul puisque la perte de O est compensée par la production de O_3 . Il s'agit d'une simple réaction d'échange à l'intérieur de la famille des oxygènes impairs O_x .

Destruction des O_x

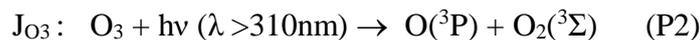
Dans une atmosphère uniquement composée d'espèces oxygénées, la principale réaction de perte de O_x intervient lorsque l'ozone se combine avec l'oxygène atomique pour former deux molécules d'oxygène :



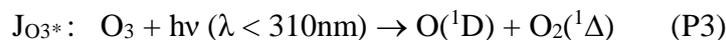
Cette réaction, qui dépend fortement de la température, conduit à la perte de O et O_3 . Deux molécules de O_x sont donc perdues simultanément.

Comme mentionné précédemment, la réaction R1, qui transforme O en O₃, ne fait qu'échanger deux membres à l'intérieur de la famille O_x et ne constitue donc pas une perte nette de O_x. La réaction d'échange symétrique à R1 est la photodissociation de O₃, qui en absorbant le rayonnement ultraviolet, se brise et reforme l'oxygène atomique O,

- soit dans son état fondamental O(³P) :



- soit dans son état excité O(¹D) :



On reconnaît en P3 le processus de formation de O₂ dans son état excité O₂(¹Δ), déjà évoqué en introduction de cette thèse. Les espèces O₂(¹Δ) et O(¹D) se désexcitent ensuite pour revenir à leur état fondamental soit par collision (*quenching*), soit par relaxation radiative en émettant un photon. La cascade d'énergie conduisant à l'émission d'un photon à 1.27 μm par O₂(¹Δ) sera détaillée dans le chapitre 3.

On peut à partir de ces réactions établir le bilan de l'équilibre de O et O₃ en ne considérant que les espèces oxygénées. Leur évolution s'écrit, en ignorant les phénomènes de transport :

$$\frac{d[O]}{dt} = 2 J_{O_2} [O_2] + J_{O_3\text{tot}} [O_3] - k_1 [O][O_2][M] - k_2 [O][O_3]$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_1 [O][O_2][M] - J_{O_3\text{tot}} [O_3] - k_2 [O][O_3]$$

Où le taux de photodissociation total de l'ozone $J_{O_3\text{tot}} = J_{O_3} + J_{O_3^*}$. La disparition de O n'étant due qu'aux réactions R1 et R2, la durée de vie de l'oxygène atomique est définie par :

$$T_o = \frac{[O]}{k_1 [O][O_2][M] + k_2 [O][O_3]}$$

La réaction R1 est plus rapide que la réaction R2 de plusieurs ordres de grandeur. On peut donc la négliger, ce qui donne :

$$T_o = \frac{1}{k_1 [O_2][M]}$$

Par l'intermédiaire des concentrations en nombre de $[O_2]$ et de $[M]$, la durée de vie T_o augmente fortement lorsque la pression diminue. Dans la haute stratosphère et la mésosphère, le domaine d'altitude principalement traité dans cette thèse, T_o demeure cependant court et n'est que de l'ordre de quelques dizaines de secondes. Ainsi, du fait de cette courte durée de vie, l'atome d'oxygène O est toujours en équilibre photochimique avec O_3 et O_2 . On peut donc faire l'hypothèse de l'état stationnaire $d[O]/dt = 0$, ce qui permet d'exprimer le rapport d'abondance entre O et O_3 :

$$\frac{[O]}{[O_3]} = \frac{J_{O_3 \text{ tot}} + 2 \times J_{O_2} \frac{[O_2]}{[O_3]}}{k_1 [O_2][M] + k_2 [O_3]} \approx \frac{J_{O_3 \text{ tot}}}{k_1 [O_2][M]}$$

Dans l'atmosphère moyenne, le taux de photodissociation de l'ozone $J_{O_3 \text{ tot}}$ croît avec l'altitude, alors que $[O_2]$ et la densité atmosphérique, $[M]$, diminuent. Il s'ensuit que le rapport O/O_3 ci-dessus augmente très rapidement avec l'altitude. O demeure cependant très inférieur à O_3 dans toute la stratosphère (Figure 2.8). Ce n'est qu'au-delà de 60 km, dans la haute mésosphère, que la concentration d'oxygène atomique devient supérieure à celle de l'ozone. La valeur de J_{O_3} étant dépendante de l'angle zénithal, l'équilibre entre O et O_3 varie avec l'heure locale. Au coucher du soleil, les atomes O sont progressivement convertis en O_3 du fait de la diminution rapide de la photodissociation, puis disparaissent complètement pendant la nuit. Cet effet conduit à une variation diurne de O_3 , qui n'est cependant significative qu'au-delà de 55 km, lorsque le rapport O/O_3 est au moins supérieur à 0.4 (Figure 2.9). Les altitudes où l'ozone présente une variation jour-nuit importante ne concernent que la partie supérieure du profil d'émission de $O_2(^1\Delta)$ à 1.27 μm , dont le pic se produit plus bas, entre 45 et 55 km, comme nous l'avons vu précédemment. Pendant la journée, en dehors des périodes de lever et coucher du soleil, la variation photochimique de l'ozone n'est significative qu'à partir de 70 km (Figure 2.9).

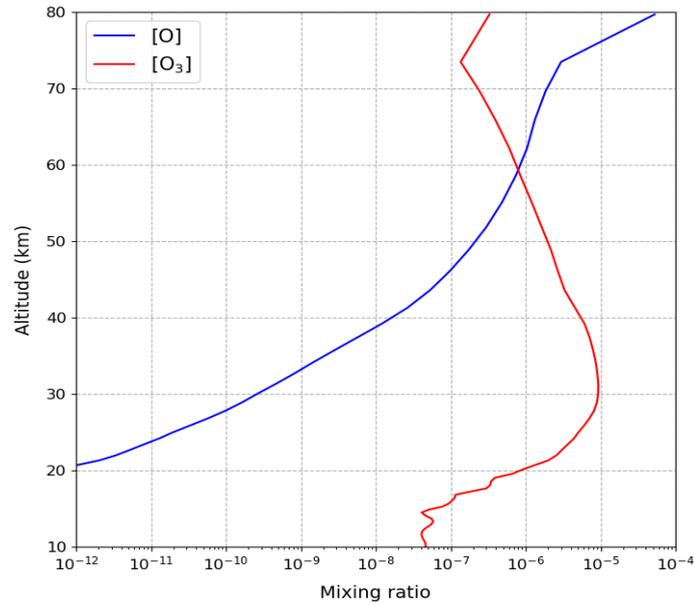


Figure 2.8. Profils verticaux des rapports de mélange de O et O₃ calculés par REPROBUS le 15 mars 2007 à 14 LT, latitude = 10°N et longitude = 8°E.

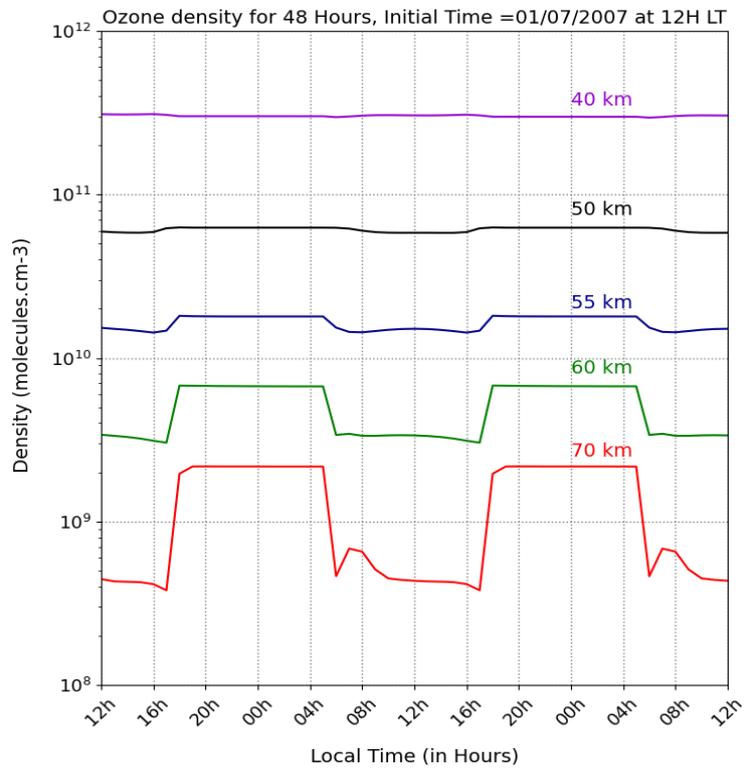


Figure 2.9. Variation diurne de la concentration d'ozone (molecule.cm⁻³) calculée par le modèle REPROBUS pendant 48 heures à partir du 1er juillet. Latitude = 0° et longitude = 10°E. Chaque courbe représente une altitude donnée de 40 à 70 km.

L'importance du cycle de Chapman (c'est à dire de la réaction R2) dans la perte de O_x peut être calculée avec un modèle, comme représenté en Figures 2.10 et 2.11, qui montrent la contribution de chaque famille d'espèces chimiques à la perte instantanée de O_x . On y voit que le cycle de Chapman ne représente au plus que 25% de la perte totale de O_x à 45 km, son importance étant encore moindre aux autres altitudes. Cela explique l'impossibilité de reproduire le profil d'ozone observé à partir de la seule chimie des espèces oxygénées, et met en lumière le rôle capital joué par les cycles catalytiques de destruction d'ozone décrits dans ce qui suit.

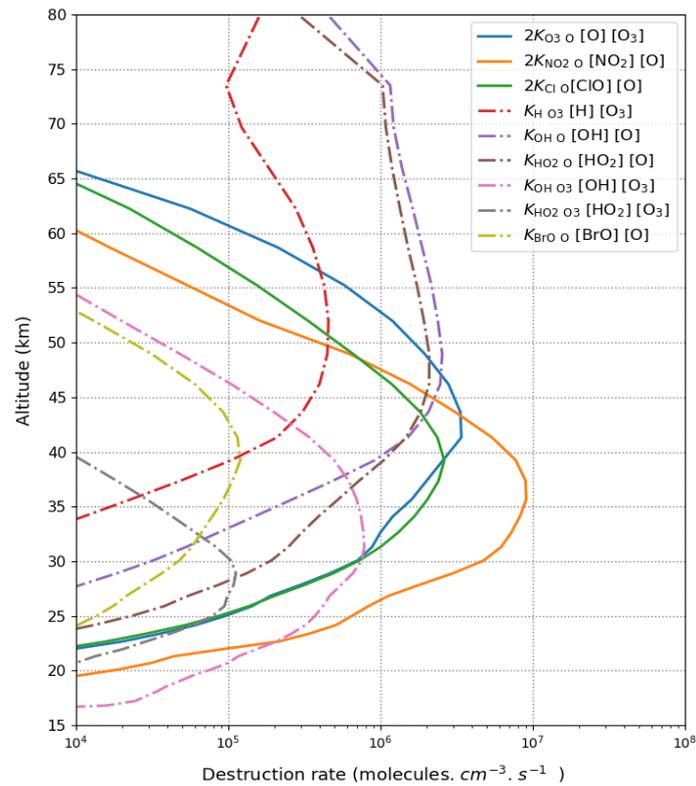


Figure 2.10. Taux de destruction des O_x , calculés avec le modèle REPROBUS pour le 16 mars 2007 à 13 LT pour une latitude de $10^\circ N$ avec $SZA = 28^\circ$.

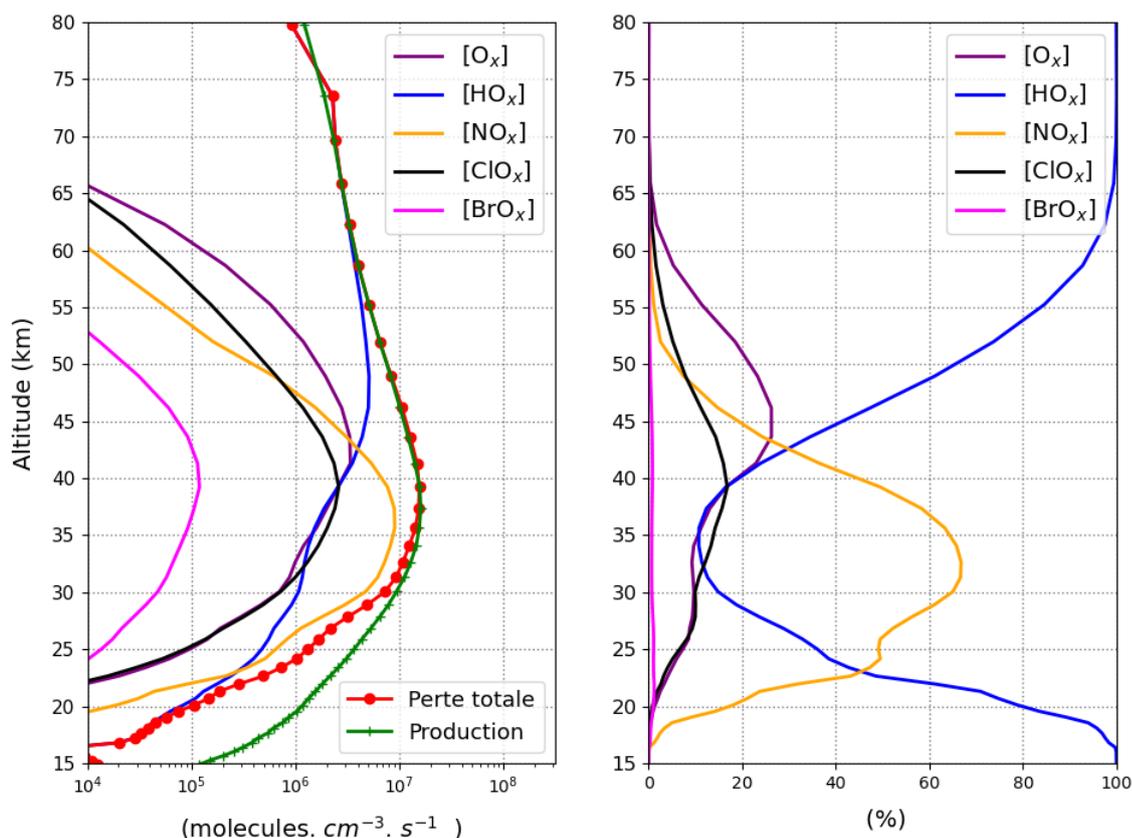


Figure 2.11. (Gauche) : Taux de production et de perte de O_x ($\text{molécule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) par les différentes familles chimiques de radicaux. (Droite) : Contribution relative (%) à la perte des O_x de chaque famille chimique de radicaux. Les profils sont calculés par le modèle REPROBUS à 13 LT le 16 mars 2007, pour une latitude de 10°N . La contribution de chaque famille est déterminée en sommant les taux de destruction des cycles catalysés par chaque radical de la famille.

2.2.2 Chimie des composés hydrogénés

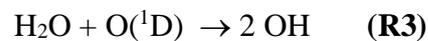
Production des HO_x

L'importance des composés hydrogénés dans la chimie de l'atmosphère moyenne, et par conséquent dans l'équilibre de l'ozone, a été soulignée pour la première fois par Bates and Nicolet (1950).

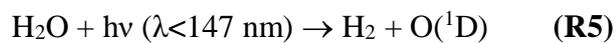
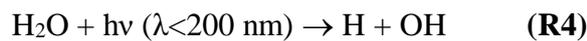
La présence dans la moyenne atmosphère des radicaux hydrogénés à réaction rapide H, OH et HO_2 (collectivement appelés HO_x) résulte du transport de la vapeur d'eau (H_2O), du méthane (CH_4) et de l'hydrogène moléculaire (H_2) depuis la troposphère. La vapeur d'eau (H_2O) se trouve en faible abondance relative dans la moyenne atmosphère (quelques ppmv) en

comparaison avec la troposphère. Une partie de cette quantité limitée de vapeur d'eau provient des branches ascendantes des cellules de Hadley dans les tropiques, tel que décrit initialement par Brewer en 1949. Une fois dans la stratosphère, H₂O est transportée vers le haut par la circulation de Brewer-Dobson et vers les pôles. De plus, de la vapeur d'eau se forme dans la moyenne et haute stratosphère par l'oxydation du méthane. L'hydrogène moléculaire (H₂), quant à lui, est produit dans la basse stratosphère par la photodissociation du formaldéhyde, lui-même issu de l'oxydation du méthane. Dans la mésosphère, il peut également se former par la recombinaison de H et HO₂, produits par la photodissociation de la vapeur d'eau.

La vapeur d'eau, l'hydrogène moléculaire et le méthane génèrent des HO_x en s'oxydant avec l'oxygène excité O(¹D) généré par la photodissociation de l'ozone. Lorsque O(¹D) réagit avec H₂O, deux radicaux OH sont formés :

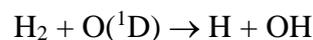


H₂O peut également se photodissocier, dans la haute mésosphère et au-delà, par absorption du rayonnement UV aux longueurs d'onde inférieures à 200 nm :

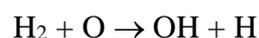


Entre 175 et 190 nm, l'efficacité quantique de la réaction R4 est de 100% alors qu'aux longueurs d'onde plus courtes (efficacité de 11% entre 105 nm et 145 nm), on assiste également à la formation de H₂ (réaction R5).

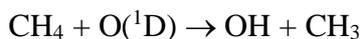
Concernant l'hydrogène moléculaire, H₂ réagit rapidement avec O(¹D) pour former des radicaux OH et H :



Il produit également des HO_x, au-delà de 40km, par réaction avec O :



Quant au méthane, il s'oxyde avec O(¹D) pour produire du OH :



Parmi tous les mécanismes de production des radicaux hydrogénés, la réaction d'oxydation de la vapeur d'eau (réaction R3) est dominante du fait de sa vitesse plus rapide et de la plus grande abondance de H₂O par rapport à H₂ et CH₄.

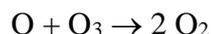
Cycles catalytiques de destruction de l'ozone par l'hydrogène

Les cycles de destruction de l'ozone catalysés par les HO_x sont les suivants :

- Cycle 1 :



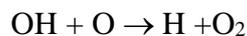
Bilan :



Ce cycle est très efficace dans la mésosphère en raison de la quantité significative de H. Son étape cinétiquement déterminante est la réaction OH + O. Comme le montre la Figure 2.10, le cycle 1 est le principal processus destructeur des O_x depuis environ 45 km et jusque dans la thermosphère.

L'atome d'hydrogène H peut aussi réagir rapidement avec O₂, pour former du HO₂. Cette réaction initie un deuxième cycle de destruction de O_x, dont l'étape déterminante est cette fois la réaction HO₂ + O :

- Cycle 2 :

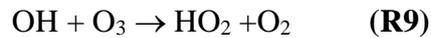


Bilan :



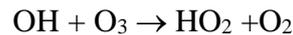
La Figure 2.10 montre que le cycle 2 représente en importance la deuxième perte des O_x , derrière celle due au cycle 1, à partir d'environ 50 km et dans toute la mésosphère. Dans la stratosphère, du fait de la moindre disponibilité en H, une forme alternative au cycle 2 fait intervenir la réaction de OH avec O_3 :

- Cycle 3:



Plus bas, dans la moyenne et basse stratosphère, c'est la disponibilité en atomes O qui fait défaut, et la reconversion de HO_2 en OH s'effectue préférentiellement par réaction directe avec l'ozone. Cela déclenche le cycle suivant, qui s'éloigne de la forme canonique $XO + O$:

- Cycle 4:



Ce cycle est le principal mécanisme de destruction des O_x dans la basse stratosphère (en-dessous de 20 km, Figure 2.10) des latitudes moyennes. Son efficacité est limitée par la réaction R10, beaucoup plus lente que la réaction R8.

Espèces réservoirs

La terminaison des cycles ci-dessus intervient lors de la conversion des radicaux HO_x en espèces à longue durée de vie, dites espèces réservoirs. La réaction de conversion la plus importante est la recombinaison directe de OH avec HO_2 :



Cette réaction conduit à la reformation de vapeur d'eau dont les radicaux hydrogénés sont majoritairement issus. L'interaction de OH et du radical azoté NO₂, produisant l'acide nitrique HNO₃, constitue le deuxième type de conversion des HO_x en espèces réservoirs.

En conclusion, on retiendra que les cycles catalysés par les radicaux HO_x sont de loin les principaux destructeurs de O_x à partir d'environ 45 km et dans toute la mésosphère, où ils représentent entre 80% et 100% de la perte totale (Figure 2.11). Leur importance est donc primordiale pour l'équilibre de l'ozone et donc de O₂(¹Δ) qui est un produit de sa photodissociation. Par voie de conséquence, l'airglow est très sensible à la quantité de HO_x au niveau de la stratopause, où l'émission à 1.27 μm est maximale, et est aussi largement déterminé par les HO_x dans toute la partie supérieure du profil de O₂(¹Δ), jusqu'à la thermosphère.

2.2.3 Chimie des composés azotés

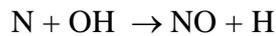
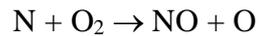
Production des NO_x

La présence dans la moyenne atmosphère des oxydes d'azote, NO et NO₂, appelés collectivement NO_x, résulte de l'oxydation du protoxyde d'azote, N₂O, et dans une moindre mesure de l'ionisation de l'azote moléculaire N₂ par les particules à hautes énergie solaire dans la mésosphère. Le protoxyde d'azote N₂O est émis au niveau du sol par des processus biologiques ou liés aux activités humaines (Bates and Witherspoon, 1952). La longue durée de vie de N₂O dans la troposphère (≈ 120 ans), lui permet d'atteindre la stratosphère par transport vertical. Une fois parvenu dans la moyenne atmosphère, l'oxydation de N₂O par O(¹D) conduit à la production du monoxyde d'azote NO (Nicolet, 1971 ; Crutzen, 1970 ; McElroy and McConnell, 1971):



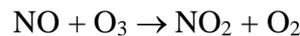
Dans la mésosphère, sous les effets des particules à hautes énergie solaire ou galactiques, l'azote moléculaire se dissocie pour former de l'azote atomique N. Ce dernier par réaction avec

l'oxygène moléculaire ou le radical OH produit NO :



Cycles catalytiques de destruction de l'ozone par l'azote

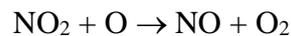
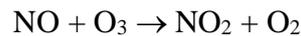
Dans la stratosphère, NO est transformé en NO₂ par réaction avec l'ozone :



Le dioxyde d'azote NO₂ formé ci-dessus réagit de jour avec l'oxygène atomique pour reformer NO :



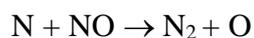
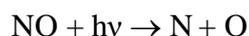
La réaction de NO avec O₃, suivie par la réaction de NO₂ avec O, constituent le cycle catalytique des oxydes d'azote de destruction des O_x :



La vitesse de ce cycle est limitée par la disponibilité en atome d'oxygène pour la réaction R12. C'est pourquoi ce cycle n'intervient que dans la haute et moyenne stratosphère. Il constitue le principal processus de perte de O_x entre 25 et 40 km (Figure 2.10).

En ce qui concerne la perte des oxydes d'azote, un processus clé dans la moyenne atmosphère est la photodissociation de NO. En effet, cette photodissociation génère de l'azote atomique,

qui réagit ensuite avec du NO pour reformer l'azote moléculaire N₂ :



Espèces réservoirs

Comme pour les HO_x, l'acide nitrique HNO₃ constitue l'espèce réservoir principal des oxydes d'azote, formé par la réaction entre OH et NO₂. Cette réaction à trois corps est fortement dépendante de la pression et donc plus efficace dans la basse stratosphère. A plus haute altitude, HNO₃ ne constitue plus un réservoir efficace des NO_x. L'autre réservoir temporaire des NO_x est le pentoxyde d'azote N₂O₅, qui découle de la réaction de NO₂ avec l'ozone, conduisant à la formation de NO₃ et N₂O₅.

2.2.4 Chimie des composés chlorés et bromés

La présence d'halogènes (chlore et brome) dans l'atmosphère moyenne résulte du transport ascendant depuis la troposphère d'espèces organo-chlorées (ou bromées) émises à la surface de la Terre à la suite de processus naturels ou anthropogéniques. Sous l'effet du rayonnement UV ou de l'oxydation par O(¹D) ou OH, ces espèces se décomposent ensuite dans la stratosphère et libèrent des atomes de chlore Cl ou de brome Br. Les chimies du chlore et du brome dans la stratosphère sont largement similaires (Yung et al., 1980 ; Poulet et al., 1992 ; Lary, 1996) et initient des cycles de destruction efficaces des O_x.

Production des radicaux chlorés

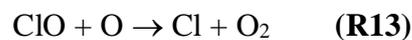
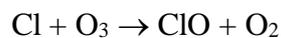
La principale source naturelle de chlore dans l'atmosphère moyenne résulte de la décomposition du chlorure de méthyle CH₃Cl. Ce dernier provient de l'océan, mais est également généré par la combustion de la biomasse. En raison de sa durée de vie relativement longue (1.5 ans), des quantités importantes de ce composé pénètrent dans la stratosphère, où il est soit photodissocié soit oxydé par OH, libérant des atomes de chlore.

A cette émission naturelle se superpose une production industrielle de nombreux composés

chlorés, dont les principaux sont des chlorofluorocarbones comme CFCl_3 (CFC-11) et CF_2Cl_2 (CFC-12). Avant leur interdiction par le Protocole de Montréal et ses amendements successifs, ces composés étaient largement utilisés dans l'industrie en tant que réfrigérants, solvants, extincteurs etc. Leur durée de vie dans la basse atmosphère est remarquablement longue (45 à 100 ans). Cette longévité découle de leur grande stabilité chimique dans la troposphère, permettant ainsi leur transport jusqu'à la stratosphère où ils sont photodissociés pour générer des atomes de chlore.

Cycles catalytiques de destruction de l'ozone par le chlore

Une fois produit, le radical Cl réagit rapidement et quasi exclusivement avec O_3 pour former ClO. Ce dernier réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire, principalement dans la haute stratosphère, pour régénérer Cl suivant le cycle ci-dessous :



Bilan :



Comme le montre la Figure 2.10, le cycle ci-dessus présente une efficacité maximale qui se situe typiquement autour de 40 km d'altitude.

Espèces réservoirs

Comme pour les radicaux des autres familles chimiques traitées précédemment, les radicaux Cl et ClO peuvent être séquestrés et transformés en des espèces réservoirs relativement inertes, réduisant ainsi les vitesses des cycles catalytiques de destruction des O_x . Les principales espèces réservoirs du chlore sont l'acide chlorhydrique HCl et le nitrate de chlore ClONO₂. HCl a la plus longue durée de vie des espèces chlorées dans la stratosphère (une dizaine de jours vers 30 km). Elle est par conséquent celle dont l'abondance est la plus élevée. Près de la stratopause et dans la mésosphère, où intervient la majorité de l'émission de $\text{O}_2(^1\Delta)$, la quasi-intégralité du chlore est sous la forme du réservoir HCl. Les radicaux chlorés n'y jouent donc

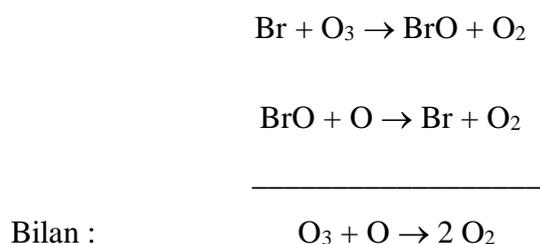
pas de rôle significatif dans l'équilibre de l'ozone.

Production des radicaux bromés

Le brome dans la moyenne atmosphère est produit par la photolyse ou l'oxydation par OH de composés bromés émis à la surface. Le principal est le bromure de méthyle CH₃Br, qui a des sources naturelles et industrielles. Sa durée de vie est légèrement inférieure à 1 an, ce qui permet à une fraction des émissions d'atteindre la basse stratosphère. En plus du CH₃Br, il existe des composés bromés tels que les halons, exclusivement produits par des activités industrielles. Les deux plus abondants sont le CF₂ClBr (H-1211) et le CF₃Br (H-1301), dont les durées de vie sont respectivement de 16 ans et 65 ans. Ces composés sont entièrement transportés dans la stratosphère, où des atomes de brome sont libérés lors de leur dissociation.

Cycles catalytiques de destruction de l'ozone par le brome

L'atome de brome réagit avec l'ozone pour former du BrO, qui est le composé inorganique du brome le plus abondant dans la stratosphère en-dessous de 40 km d'altitude. BrO réagit avec l'oxygène atomique, amorçant ainsi le cycle de destruction des O_x suivant :



L'efficacité de ce cycle est généralement maximale dans la basse stratosphère, vers 20 km d'altitude (Figure 2.10). Toutefois, son importance dans l'équilibre général de la couche d'ozone est bien moindre que celle des cycles catalytiques décrits précédemment. En effet, l'abondance des radicaux bromés (une dizaine de pptv au maximum) est très inférieure à celle des autres radicaux impliqués dans la destruction catalytique de l'ozone. Une exception est celle du printemps des régions polaires, où BrO peut réagir avec ClO, présent en forte quantité dans la basse stratosphère. Dans ces conditions particulières, la synergie entre les cycles catalytiques du brome et du chlore joue alors un rôle important dans la perte d'ozone polaire

car elle est non limitée par l'abondance d'oxygène atomique. Quoiqu'il en soit, du fait de leur faible quantité et de leur domaine d'action essentiellement limité à la basse stratosphère, les radicaux bromés peuvent être négligés dans l'étude de l'émission de $O_2(^1\Delta)$ à $1.27 \mu m$.

3. Modélisation 3D de la chimie-transport: REPROBUS

Dans cette thèse, nous utilisons pour simuler la chimie de l'atmosphère moyenne, et plus particulièrement la distribution de $O_2(^1\Delta)$ et son émission à $1.27 \mu\text{m}$, le modèle tridimensionnel de chimie-transport REPROBUS.

Un modèle photochimique est un code informatique qui réunit un ensemble d'équations traduisant la physique et les processus photochimiques de l'atmosphère et qui, à partir d'un état initial supposé connu, permet de quantifier l'évolution spatio-temporelle d'une ou plusieurs espèces chimiques ou traceurs. Historiquement, l'intérêt pour le développement de modèles chimiques de l'atmosphère va de pair avec l'histoire de la recherche sur l'ozone, car la compréhension de sa formation, de son transport et de sa distribution dans l'atmosphère a été un moteur majeur du développement des modèles chimiques atmosphériques. Ce fut Wulf et Deming (1936) qui développèrent en 1936 le premier modèle d'ozone stratosphérique. C'est d'ailleurs grâce à leur modèle photochimique que les scientifiques britanniques et belges David Bates et Marcel Nicolet, ont déduit en 1950 le rôle important des espèces hydrogénées dans la destruction de l'ozone, réduisant ainsi le biais entre données et calculs théoriques (Bates and Nicolet, 1950).

Les premiers modèles photochimiques étaient généralement des modèles en colonne verticale dits 1D (monodimensionnels), où les paramètres calculés ne dépendent que du temps et de l'altitude. Dans les années 1970, des modèles globaux couplant chimie et transport ont commencé à être développés. Ces modèles étaient principalement bidimensionnels (latitude-altitude), supposant une uniformité dans la direction longitudinale. Aujourd'hui ces modèles à la dynamique simplifiée, dits 2D, sont encore parfois utilisés car ils permettent des études relativement réalistes et à coût informatique très modeste.

Ce n'est qu'à la fin des années 1980 et début des années 1990, grâce aux progrès rapides en moyens de calcul, que furent élaborés les premiers modèles photochimiques tridimensionnels (i.e., Kaye and Rood, 1989 ; Granier and Brasseur, 1991 ; Chipperfield, 1999). Ces modèles permettent de prendre en compte toutes les dimensions spatiales et temporelles, et donc de décrire de façon beaucoup plus réaliste les processus de transport, fondamentalement

tridimensionnels, ou le cycle diurne de la photochimie, fondamentalement non-zonal. C'est à cette catégorie qu'appartient le modèle REPROBUS, décrit pour la première fois par Lefèvre et al. (1994) et développé de façon continue depuis. Le présent chapitre présente ses principales caractéristiques.

3.1 Structure générale du modèle

REPROBUS (Reactive Processes Ruling the Ozone Budget in the Stratosphere) est un modèle global qui appartient à la famille des “modèles de chimie-transport” ou *Chemical Transport Model* (CTM) en Anglais. Contrairement aux modèles de circulation générale (ou GCM pour *General Circulation Model*), les CTM ne résolvent pas les équations de la dynamique et du rayonnement. Ils ne calculent que les variations des espèces dues à la photochimie et au transport, les champs de vent et de température étant supposés connus et fournis par une source extérieure. Généralement, cette source provient des grands centres météorologiques, qui établissent des “analyses” 3D issues des meilleurs modèles de prévision du temps et de l'assimilation de l'ensemble des observations disponibles. En utilisant des analyses météorologiques comme forçage extérieur, les CTM permettent donc de reproduire une situation météorologique réelle, en adoptant des vents et températures qui sont en principe au plus près de la “réalité”. Les calculs effectués par les CTM ne concernent donc que les transformations chimiques (qui dépendent des températures analysées), le transport (qui dépend des vents analysés), et les sources et puits de constituants à la surface. La Figure 3.1 présente une représentation schématique des différents processus impliqués dans l'évolution des concentrations chimiques au sein d'un modèle de chimie-transport.

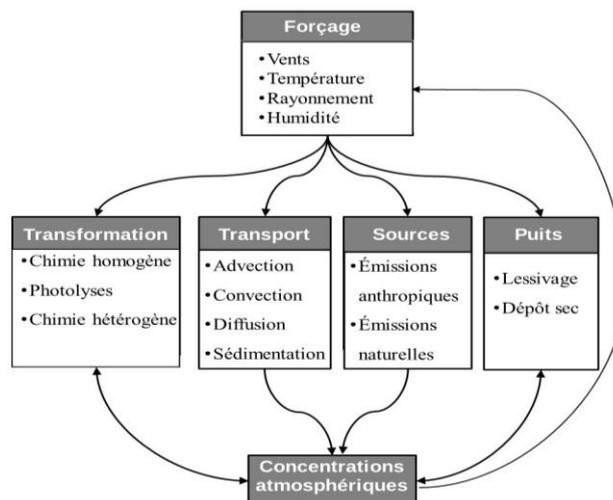


Figure 3.1. Représentation schématique des différents processus impliqués dans l'évolution des concentrations chimiques dans un modèle de chimie-transport. Adaptée de Delmas et al. (2005).

3.2 Forçage météorologique, transport et conditions initiales

Forçage météorologique

REPROBUS est forcé en chaque point de grille par les analyses fournies par le centre ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts), elles-mêmes produites par le modèle de prévision IFS (Integrated Prevision System) et son système d'assimilation de données. Le cœur de l'IFS est un modèle numérique global de l'atmosphère terrestre, couplé à des modèles d'autres composants du système terrestre, tels que l'océan. Au niveau mondial, IFS affiche les meilleurs scores de prévision depuis plusieurs décennies. Comme pour les autres centres de prévision météorologique, le système d'assimilation de données à l'ECMWF combine les dernières observations avec les prévisions récentes, pour obtenir la meilleure estimation possible de l'état du système terrestre à un instant t .

Les analyses ECMWF utilisées pour piloter REPROBUS sont obtenues à une cadence temporelle de 3 h. Elles comprennent les trois composantes du vent, la température, la vapeur d'eau (utilisée seulement dans la troposphère), et la pression au sol. Elles sont désarchivées à la résolution horizontale nominale de REPROBUS, soit 2° de latitude de 90°N à 90°S , et 2° de longitude de 0° à 358° .

Concernant la dimension verticale, la répartition des niveaux de REPROBUS coïncide avec celle des analyses ECMWF utilisées pour piloter le modèle. La discrétisation consiste en niveaux de pression hybrides qui suivent le relief près du sol (d'où la nécessité de disposer de l'analyse de pression sol) et deviennent progressivement des niveaux purement pression à mesure qu'on s'élève dans l'atmosphère (Figure 3.2). Le nombre de niveaux, et donc la résolution verticale, dépend de la version des analyses utilisées. Pour l'année 2007 considérée dans cette thèse, REPROBUS peut être forcé soit par les analyses ECMWF issues du système qui était opérationnel en 2007, avec 91 niveaux verticaux, soit par les réanalyses ECMWF

ERA5 (Hersbach et al., 2020), qui compte 137 niveaux (Figure 3.2). En version 91 niveaux, la résolution verticale est d'environ 0.5 km dans la basse stratosphère, 2 km dans la haute stratosphère et 3 km dans la mésosphère. En version 137 niveaux, la résolution verticale est respectivement augmentée à environ 0.3 km, 1 km et 2.5 km. Dans les deux cas, le domaine vertical est identique et s'étend du sol à 0.01 hPa, soit environ 80 km.

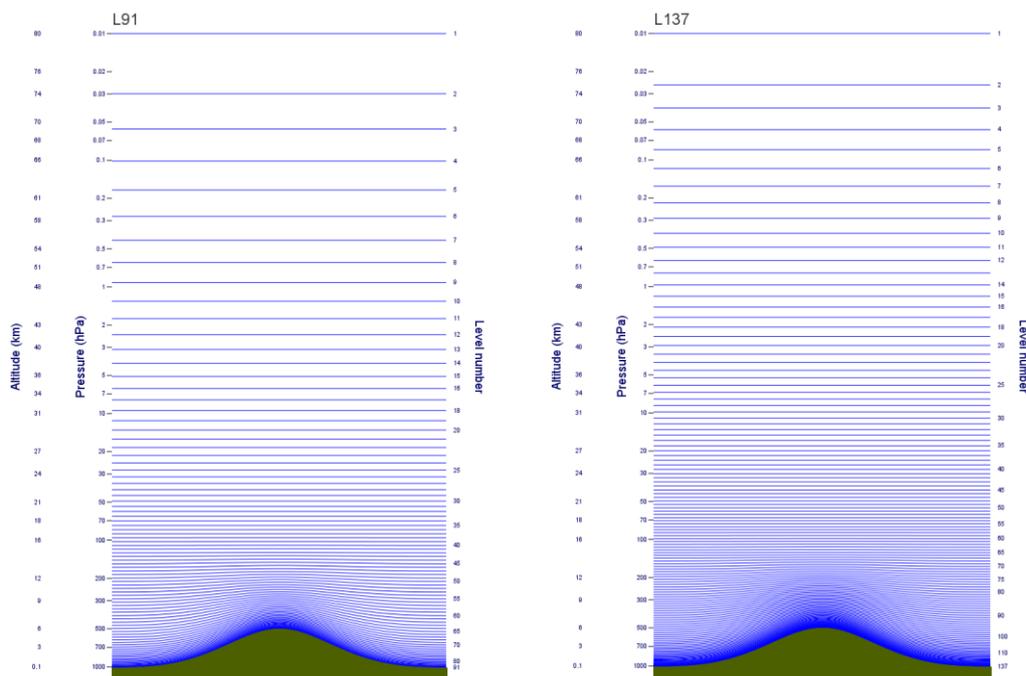


Figure 3.2. Répartition des niveaux verticaux de Reprobus. A gauche : analyses ECMWF opérationnelles en 2007 (91 niveaux). A droite : réanalyses ECMWF ERA5 (137 niveaux).

Transport

Toutes les espèces sont transportées séparément par le schéma semi-lagrangien de Williamson and Rasch (1989). Le schéma semi-lagrangien est un hybride de deux approches différentes dans la modélisation de l'advection : l'approche eulérienne et l'approche lagrangienne. Pour résoudre l'advection, le schéma semi-lagrangien utilise une grille fixe (méthode eulérienne), et les rétro-trajectoires (méthode lagrangienne) des particules au cours du pas de temps considéré. Pour chaque point de la grille régulière $2^\circ \times 2^\circ$ au temps $t + \Delta t$, les points de départ des particules au temps t sont calculés par rétro-trajectoire tridimensionnelle sur la durée de 3h qui sépare chaque échéance des analyses de vents ECMWF. Les points de départ se situant en général

entre les points de la grille régulière, on effectue une interpolation cubique de Hermite, modifiée pour éviter la production de valeurs négatives, afin de déterminer la valeur de départ de chaque traceur. La chimie est ensuite calculée tout le long de la trajectoire de 3h entre le point de départ et celui d'arrivée, en tenant compte des variations de pression, de température, et d'angle zénithal.

Conditions initiales

A l'exception de l'ozone, les valeurs initiales des espèces chimiques sont obtenues à partir d'une simulation à long terme du modèle 2D de Bekki and Pyle (1994). Ce modèle intègre une chimie complète de l'atmosphère moyenne et prend en compte l'évolution des gaz sources à longue durée de vie émis depuis la surface. La charge en aérosols est également évolutive en réponse aux éruptions volcaniques. Les espèces chimiques de REPROBUS sont donc initialisées en moyenne zonale pour l'année et le mois de départ voulus, en l'occurrence janvier 2007 pour les simulations présentées dans cette thèse.

Concernant l'ozone, REPROBUS est initialisé à partir du champ d'ozone analysé par ECMWF au premier jour de la simulation. L'initialisation est donc tridimensionnelle, et au plus proche de la réalité possible puisqu'elle est issue de l'assimilation des données satellitaires d'ozone disponibles au jour voulu. Pour l'année 2007 considérée ici, les mesures d'ozone assimilées par ECMWF sont principalement les mesures des spectromètres SBUV et SCIAMACHY.

3.3 Photochimie

La partie photochimique de REPROBUS décrit les chimies complètes de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'azote, du chlore, et du brome sur un domaine vertical qui s'étend d'environ 400 hPa jusqu'au sommet du modèle à 0.01 hPa. Elle calcule l'évolution des densités de 58 espèces (Table 2), au moyen de 125 réactions en phase gazeuse et hétérogène, et 63 photodissociations. Les processus hétérogènes sont pris en compte en utilisant un schéma détaillé qui décrit la condensation, la sédimentation, et l'évaporation des nuages stratosphériques polaires. Les données de cinétique chimique sont pour la plupart extraites de la dernière compilation en date du JPL (Burkholder et al., 2019). Pour les besoins de cette thèse,

une description plus détaillée de la photochimie de $O_2(^1\Delta)$ a également été introduite dans le modèle. Elle sera exposée plus en détail dans le Chapitre 4.

Table 2 : Liste des espèces chimiques prises en compte dans REPROBUS.

1	O_2	16	NO	31	Cl_2	49	Br
2	$O_2(^1\Delta)$	17	NO_2	32	ClO	50	Br_2
3	$O_2(^3\Sigma)$	18	NO_3	33	OCIO	51	BrO
4	$O(^1D)$	19	N_2O_5	34	Cl_2O_2	52	$BrONO_2$
5	$O(^3P)$	20	HNO_3	35	HCl	53	BrCl
6	O_3	21	HNO_4	36	HOCl	54	CH_3Br
7	H_2O	22	CO_2	37	$ClNO_2$	55	H1211
8	H_2	23	CO	38	$ClONO_2$	56	H1301
9	H	24	CH_4	39	CFC11	57	CH_2Br
10	OH	25	CH_3	40	CFC12	58	H_2SO_4
11	HO_2	26	CH_2O	41	CFC113		
12	H_2O_2	27	CH_3O_2	42	CCl_4		
13	N_2O	28	CH_3O_2H	43	CH_3CCl_3		
14	N_2	29	CHO	44	CH_3Cl		
15	N	30	Cl	45	HCFC22		

Une amélioration majeure et récente du modèle REPROBUS est l'adoption d'un nouveau solveur chimique pour résoudre les systèmes d'équations différentielles ordinaires associés à l'évolution temporelle des concentrations d'espèces. En lieu et place de la précédente méthode dite d'Euler-Backward, REPROBUS utilise désormais le schéma semi-implicite adaptatif ASIS développé par Cariolle et al. (2017). ASIS a pour qualité principale le fait qu'aucune hypothèse d'équilibre photochimique ou de famille chimique n'est requise a priori : chaque espèce est traitée individuellement de la même façon, seul le degré d'implicité de son traitement numérique s'adapte automatiquement en fonction de l'abondance relative des réactants. Ainsi, le solveur s'adapte à des abondances (et donc à des durées de vie) qui peuvent être très différentes entre la surface et le sommet du modèle à 80 km, comme pour l'oxygène atomique O ou l'hydrogène H par exemple. Ce n'était pas le cas pour le solveur précédent de

REPROBUS, qui supposait par exemple que O et H étaient à l'équilibre photochimique au sein des familles O_x et HO_x dans toute l'atmosphère, hypothèse non valide dans la mésosphère où ces espèces ont une longue durée de vie. De plus, un pas de temps variable selon la méthode TWOSTEP de Verwer (1994) assure la stabilité de ASIS aux moments de forte variation des concentrations chimiques. Le long de chaque trajectoire semi-lagrangienne, le pas de temps chimique peut donc varier entre sa valeur maximale de 30 minutes (cas de chimie très stable pour toutes les espèces, typiquement de nuit) et sa valeur minimale de 10 secondes qui est parfois atteinte pour assurer la stabilité de la solution au lever ou au coucher du soleil. Enfin, ASIS assure une conservation exacte de la masse des traceurs, ce qui n'était pas le cas du solveur précédent de REPROBUS.

A titre d'exemple, la Figure 3.3 compare un profil d'ozone mesuré de nuit par l'instrument satellitaire GOMOS le 23 août 2007 à celui calculé par REPROBUS, dans sa version précédente et dans sa version actuelle utilisant le solveur ASIS. On peut constater la très forte surestimation de l'ozone modélisé au-dessus de 60 km avec l'ancienne méthode, qui résulte d'hypothèses d'équilibre photochimique non valides dans la haute mésosphère. Ce biais est totalement supprimé avec le solveur ASIS, ce qui permet un très bon accord global avec GOMOS.

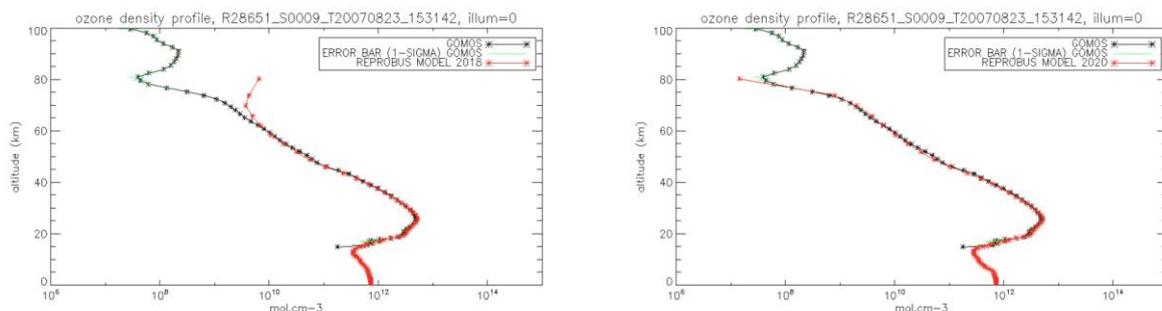


Figure 3.3. Concentration d'ozone (molecule.cm^{-3}) mesurée de nuit par GOMOS (courbe noire) le 23 août 2007 et calculée par Reprobub (courbe rouge). A gauche : ancien solveur Euler-Backward. A droite : version actuelle avec solveur ASIS.

Pour le calcul des photodissociations, REPROBUS fait appel à un modèle de transfert radiatif dans l'ultraviolet hérité du modèle TUV développé au NCAR (Madronich and Flocke, 1998). TUV utilise à la fois les harmoniques sphériques et les ordonnées discrètes pour représenter le champ de rayonnement direct, réfléchi, et diffus. Celui-ci est résolu avec un intervalle spectral

variable, entre une valeur minimale de 0.01 nm dans les bandes de Shumann-Runge de O₂ qui nécessitent une très forte résolution, et une valeur maximale de 1.0 nm à partir de 205 nm et jusqu'à 850 nm. Comme pour les constantes cinétiques, les sections efficaces d'absorption des espèces photolysées sont pour la plupart tirées de la dernière compilation du JPL (Burkholder et al., 2019). Pour gagner en temps de calcul, les photodissociations de toutes les espèces sont précalculées une fois pour toutes par TUV pour la gamme d'angles zénithaux 0°-95° et de colonnes d'ozones 100-500 DU. Les photodissociations sont ensuite stockées dans une « lookup table » qui est fonction des colonnes totales d'air et d'ozone au-dessus du point de grille considéré, ainsi que de l'angle zénithal. Au cours de l'intégration de REPROBUS, une simple interpolation tridimensionnelle dans la lookup table est donc suffisante pour déterminer les valeurs des coefficients de photodissociation.

Chapitre 4 : Modélisation de l'émission de $O_2(^1\Delta)$

L'émission dans l'infrarouge proche d'un photon à $1.27 \mu\text{m}$ se produit lorsque l'oxygène moléculaire dans son premier état excité $O_2(^1\Delta)$ relaxe spontanément vers son état fondamental $O_2(^3\Sigma)$. Il s'agit d'une des raies les plus intenses mesurées dans l'atmosphère des planètes telluriques. Après avoir présenté l'historique des observations de cette émission, ce chapitre décrit la chaîne complète de mécanismes conduisant à l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ dans l'atmosphère terrestre, et comment celle-ci est mise en œuvre dans le modèle REPROBUS.

4.1 Historique des observations de l'airglow

La première observation rapportée de l'émission de $O_2(^1\Delta)$ à $1.27 \mu\text{m}$ pendant la journée a été faite par Noxon and Vallance Jones (1962) à bord d'un avion de recherche de l'armée de l'air américaine, équipé d'un spectromètre infrarouge à balayage. Auparavant, Gopshtein et Kushpil (1965) avaient fait état d'une mesure de 1956 indiquant une émission au-dessus de 30 km proche de $1.25 \mu\text{m}$, mais n'avaient pas pu identifier la source. Par la suite, plusieurs autres observations de l'airglow ont été présentées dans les années 1960. On peut citer Noxon et Markham (1963), qui ont observé l'airglow pendant l'éclipse solaire de 1963 à bord d'un avion, en utilisant le même instrument que Noxon et Vallance Jones (1962). Les résultats de ces observations ont été présentés en détail par Gattinger et Vallance Jones (1966) et Noxon (1967). Enfin, grâce à un photomètre embarqué sur ballon, Evans et al. (1967) ont effectué des mesures des variations de l'intensité d'émission sur les périodes diurne et crépusculaire.

Les hypothèses de l'époque avançaient déjà que $O_2(^1\Delta)$ pouvait être un résultat de la photolyse de l'ozone dans la stratosphère et la mésosphère (Gattinger and Vallance Jones, 1966 ; Evans et al., 1967). Ces hypothèses furent ensuite confirmées par les travaux d'Evans et al. (1968), qui réalisèrent en octobre 1966 les premières mesures du profil vertical de l'émission de $O_2(^1\Delta)$ jusqu'à une altitude dépassant 110 km, grâce à une fusée équipée d'un photomètre (Figure 4.1). Ce premier profil a révélé que l'airglow se produisait essentiellement dans la haute stratosphère et basse mésosphère, avec un maximum d'émission aux environs de la stratopause, à 50 km. L'analyse de ces données par Evans et al. (1968) a permis d'établir que l'émission de $O_2(^1\Delta)$ était principalement due à la photodissociation de l'ozone.

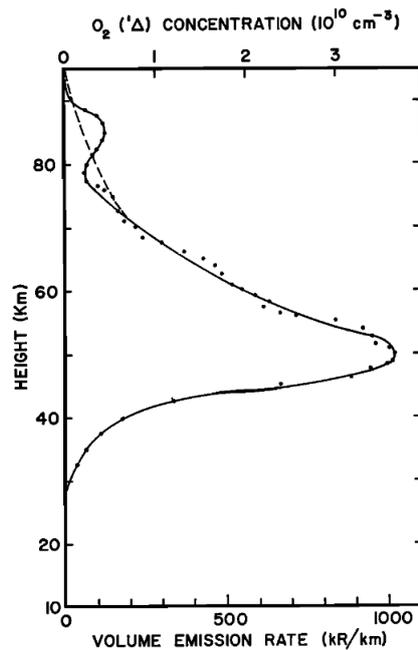


Figure 4.1: Première mesure du profil vertical de l'émission de $O_2(^1\Delta)$, exprimée en $kR.km^{-1}$, mesurée par fusée en 1966 (Evans et al., 1968). 1 $kR.km^{-1}$ correspond à un taux d'émission volumique (Volume Emission Rate ou VER) de $10^4 photons.cm^{-3}.s^{-1}$.

On remarque également en Figure 4.1 un pic secondaire d'airglow vers 85 km, qui suggère soit la présence d'un autre maximum d'ozone à cette altitude, soit une autre source d'émission. Ce pic secondaire fut confirmé par plusieurs observations dans les années 1970 (Llewellyn et al., 1973 ; Llewellyn and Witt, 1977 ; Weeks et al., 1978 ; Noxon, 1982). A ces altitudes, il est difficile de mesurer directement l'ozone par spectroscopie solaire, en raison de son absorption résiduelle très faible. Par conséquent, la plupart des chercheurs ont longtemps hésité à attribuer ce maximum secondaire d'airglow à un maximum d'ozone. Ce n'est qu'avec l'étude de Thomas et al. (1984) qu'il a été démontré de manière concluante qu'un maximum secondaire d'ozone était effectivement présent autour de 85 km d'altitude.

Comme nous l'avons vu, les premières observations de l'émission de $O_2(^1\Delta)$ ont été effectuées à des altitudes élevées, avec des avions (Noxon and Vallances Jones, 1962 ; Noxon and Markham, 1963), des fusées (Evans et al., 1968; Weeks et al., 1978), ou des ballons (Gush and Buijs, 1964). La mesure depuis le sol de l'airglow présente en effet des difficultés du fait de l'absorption significative de l'émission par O_2 dans la basse atmosphère, ce qui entraîne une réduction considérable de son intensité au niveau du sol. Néanmoins, quelques mesures réussies de l'airglow ont été effectuées au sol par Gattinger, (1968), Evans et al., (1970) ou

Pendleton et al., (1996).

Enfin, l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ est observé depuis le début des années 1980 à partir d'instruments satellitaires. Leur chronologie est représentée en Figure 4.2. Dans la plupart des cas, l'objectif premier de la mesure de l'airglow est d'obtenir une information sur le profil d'ozone, qui est recalculé à partir d'hypothèses d'équilibre photochimique de $O_2(^1\Delta)$. Les principaux instruments concernés sont les suivants :

- Grâce à son spectromètre proche infrarouge dédié (0.7-1.4 μm et 1.2-2.4 μm), le Solar Mesosphere Explorer (SME, 1981-1989) fut le premier satellite à mesurer l'airglow de $O_2(^1\Delta)$. Le profil est obtenu entre 50 et 90 km au-dessus de la plupart des latitudes, à 15h00 heure locale (Thomas et al. 1984).
- Le satellite japonais OHZORA a observé quelques profils d'airglow en février et mars 1984 à l'aide du radiomètre infrarouge IRA (Yamamoto et al., 1988).
- L'airglow est mesuré par le spectromètre Optical Spectrograph and InfraRed Imager System (OSIRIS) à bord du satellite Odin (Llewellyn et al., 2004), qui est toujours opérationnel depuis son lancement en 2001. Jusqu'en 2007, 50 % du temps d'observation du satellite Odin est dédié à l'observation de l'atmosphère terrestre, l'autre moitié étant dédiée à l'astronomie.
- Lancé en 2002 à bord de ENVISAT (ENVironment SATellite), le spectromètre Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmosphere Chartography (SCIAMACHY) a observé les spectres d'émission de $O_2(^1\Delta)$ en visée limbe et nadir (Bovensmann et al., 1999 ; Sun et al 2022). Il fut opérationnel jusqu'à la fin de la mission d'ENVISAT en 2012.
- Enfin, l'émission de $O_2(^1\Delta)$ à 1.27 μm est observée depuis 2001 jusqu'à aujourd'hui par l'instrument Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission Radiometry (SABER) à bord du satellite TIMED (Thermosphere, Ionosphere, Mesosphere Energetics and Dynamics) de la NASA (Russell et al., 1999 ; Mlynczak et al., 2007). Les observations de SABER constituent de loin le plus grand jeu de données observationnelles sur l'airglow de $O_2(^1\Delta)$. Elles seront décrites plus en détail dans le Chapitre 3, et seront largement utilisées pour valider notre modèle d'émission dans les Chapitres 5 et 7.

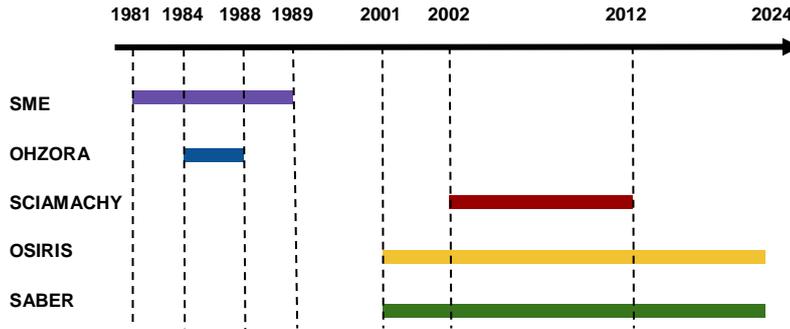


Figure 4.2: Instruments spatiaux mesurant l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ et période de fonctionnement.

4.2 Physique de l'émission de $O_2(^1\Delta)$ dans l'atmosphère terrestre

Ce sous-chapitre décrit les mécanismes de production et de relaxation de $O_2(^1\Delta)$ dans l'atmosphère de la Terre, représentés en Figure 4.3. Ils constituent la base théorique du modèle d'émission de $O_2(^1\Delta)$ mis au point et décrit dans la section 4.3. Ces processus constituent la base théorique du modèle d'émission de $O_2(^1\Delta)$ qui a été développé et introduit dans le modèle de chimie-transport REPROBUS, puis utilisé dans la suite de cette thèse.

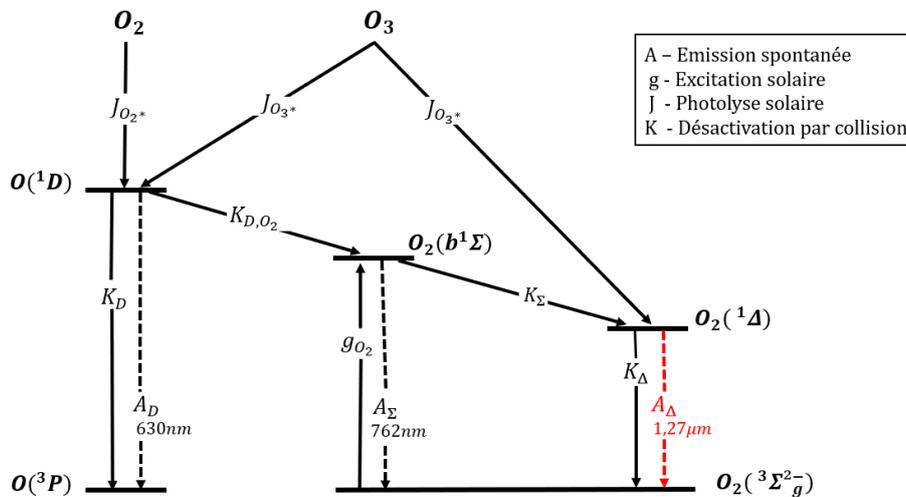
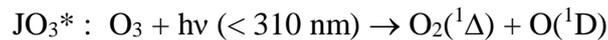


Figure 4.3. Illustration des mécanismes résultant à l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ à $1.27 \mu\text{m}$ (en rouge) implémentés dans le modèle. Adapté de Mlynczak et al. (1993).

4.2.1 Production de O₂(¹Δ)

4.2.1.1 Production directe : photolyse de l'ozone

Le principal processus direct conduisant à la formation de O₂(¹Δ) dans l'atmosphère moyenne de la Terre est la photodissociation de l'ozone aux longueurs d'ondes inférieures à 310 nm. Celle-ci produit une molécule de O₂(¹Δ) et un atome d'oxygène dans son état excité O(¹D), avec un rendement quantique d'environ 0.9 :



Un autre processus de production directe de O₂(¹Δ) est la recombinaison des atomes d'oxygène dans leur état fondamental O(³P) :

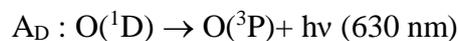


Cette production de O₂(¹Δ) n'intervient que dans la thermosphère entre 80 et 100 km d'altitude. Sa contribution à l'émissivité intégrée verticalement de O₂(¹Δ) étant de l'ordre de 10⁻⁴ (Wiensz, 2005), elle sera négligée dans le reste de la thèse.

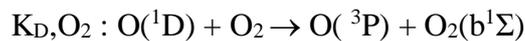
4.2.1.2 Production indirecte par O(¹D)

Une contribution minoritaire mais non-négligeable à la production de O₂(¹Δ) est de nature indirecte puisqu'elle intervient par l'intermédiaire de l'oxygène excité O(¹D) et de la cascade d'énergie qui s'en suit pour aboutir à O₂(¹Δ). Comme le montre la Figure 4.3, ce transfert d'énergie s'effectue via l'état intermédiaire O₂(¹Σ).

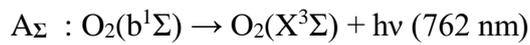
Une fois O(¹D) formé par la photodissociation de l'ozone JO₃*, sa relaxation vers O(³P) intervient de façon radiative ou collisionnelle (*quenching*). Le processus radiatif conduit à l'émission d'un photon à 630 nm :



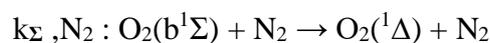
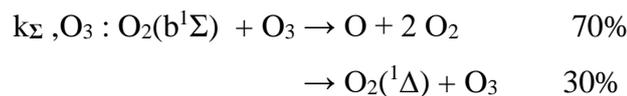
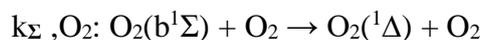
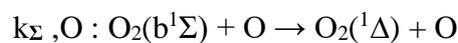
La « raie rouge » à 630 nm est observée dans la thermosphère, où existent plusieurs processus importants de formation de O(¹D). Cette émission intervient avec une constante de temps 1/Λ d'environ 2 minutes (Baluja and Zeippen, 1988). Dans la mésosphère et stratosphère ce processus est minoritaire, car la désexcitation de O(¹D) s'effectue de façon beaucoup plus efficace par collision avec une molécule de N₂ ou O₂ :



Le dernier processus K_{D,O₂} ci-dessus produit une molécule de O₂ dans son second état excité O₂(b¹Σ). Cette molécule instable transmet à son tour son énergie de façon soit radiative, soit collisionnelle. La relaxation radiative vers l'état fondamental O₂(X³Σ) intervient avec une constante de temps 1/Λ de 13s (Mlynczak and Solomon, 1993) et s'accompagne de l'émission d'un photon à 762 nm :



La relaxation collisionnelle de O₂(b¹Σ) s'effectue quant à elle avec O, O₂, O₃, N₂, et CO₂, et aboutit à l'état d'énergie inférieur O₂(¹Δ) :

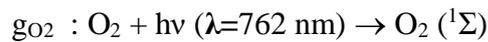


La prise en compte de la contribution de O(¹D) à l'émission de O₂(¹Δ) nécessite donc un calcul

de la concentration de $O_2(b^1\Sigma)$ qui fait intervenir sa relaxation radiative et ses vitesses de relaxation collisionnelle avec les cinq molécules ci-dessus.

4.2.1.3 Production indirecte par excitation solaire de $O_2(b^1\Sigma)$

Pour un calcul précis du profil d'émission de $O_2(^1\Delta)$, il est aussi nécessaire de prendre en compte l'excitation solaire (ou résonance optique) de $O_2(^1\Sigma)$ à 762 nm, dont la contribution indirecte à l'émission de $O_2(^1\Delta)$ devient importante au-dessus de 60 km. En effet l'absorption par O_2 d'un photon solaire dans la bande A à 762 nm l'élève directement au niveau d'énergie $O_2(^1\Sigma)$:



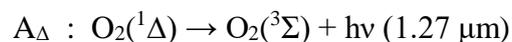
La molécule $O_2(^1\Sigma)$ photoexcitée est ensuite soumise aux mêmes processus que ceux cités au paragraphe précédent, qui en cas de quenching conduisent à l'état $O_2(^1\Delta)$.

4.2.2 Relaxation de $O_2(^1\Delta)$

Une fois produit dans son état excité $O_2(^1\Delta)$, l'oxygène moléculaire transmet son énergie soit par relaxation radiative, soit par quenching avec les molécules environnantes.

4.2.2.1 Relaxation radiative

La relaxation radiative opère par émission d'un photon dans le proche infrarouge à 1.27 μm , qui abaisse O_2 vers son niveau fondamental $O_2(^3\Sigma)$:



Cette transition s'effectue avec une constante de temps assez longue, dont la durée exacte a longtemps été source de divergence entre différentes études.

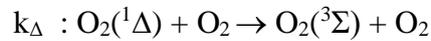
A partir de spectres d'absorption atmosphérique du rayonnement solaire, Vallance Jones and

Harisson (1958) et Vallances Jones and Gattinger (1963) ont d'abord déterminé une durée de vie de $O_2(^1\Delta)$ égale à 5263 secondes et 6666 secondes respectivement (soit un coefficient d'Einstein A de $1.9 \times 10^{-4} s^{-1}$ et de $1.5 \times 10^{-4} s^{-1}$ respectivement). Sur la base des travaux de laboratoire, Badger et al. (1965) ont ensuite établi une durée de vie significativement plus courte de 3880 secondes ($A = 2.58 \times 10^{-4} s^{-1}$), une valeur longtemps acceptée. A partir de calculs quantiques ab initio, Klotz et al. (1984) ont plus tard déduit une durée de vie d'environ 5405 secondes ($A = 1.85 \times 10^{-4} s^{-1}$). Hsu et al. (1992), à partir de mesures de laboratoire, ont déterminé une valeur de 3448.2 secondes ($A = 2.9 \times 10^{-4} s^{-1}$). La valeur de Hsu et al. (1992), obtenue avec un système optique amélioré, remplace une valeur deux fois plus petite précédemment rapportée par le même groupe de recherche (Lin et al., 1988).

Dans le but de résoudre ce désaccord important entre les différentes déterminations des valeurs de A, et suite à la sélection par la NASA de l'instrument SABER, Mlynczak et Nesbitt (1995) ont entrepris une réanalyse des données de Hsu et al. (1992). Leurs travaux ont établi une durée de vie radiative de $O_2(^1\Delta)$ de 6800 s, soit une augmentation de 75 % par rapport à la valeur de Badger et al. (1965) longtemps acceptée. Cependant, les déterminations ultérieures de la durée de vie radiative de $O_2(^1\Delta)$ dans la mésosphère par Pendleton et al. (1996) et Gamache et al. (1998) et l'étude de Sandor et al. (1997) ont continué à conforter la valeur de Badger et al. (1965) par rapport à celle de Mlynczak et Nesbitt (1995). Enfin, Lafferty et al (1998) à partir de mesures au laboratoire, ont déterminé un coefficient A égal à $2.237 \pm 50 \times 10^{-4} s^{-1}$, ce qui correspond à une durée de vie d'environ 4470 secondes. La valeur de Lafferty et al. (1998) est en accord à 15 % près avec la mesure antérieure de Badger et al. (1965). Elle est plus grande d'un facteur 1.5 que la valeur de de Hsu et al. (1992) corrigée par Mlynczak et Nesbitt (1995). La valeur de Lafferty et al. (1998) a été confortée par Newman et al (1999). Les deux études sont en excellent accord, réduisant considérablement l'incertitude de ce paramètre. Cette précision revêt une importance cruciale non seulement pour une meilleure compréhension quantitative de l'émission de $O_2(^1\Delta)$, mais aussi pour permettre une inversion précise de cette émission dans le cas où l'on souhaite en déduire les concentrations d'ozone dans la stratosphère supérieure et la mésosphère. Dans cette thèse, nous considérerons que la durée de vie radiative de $O_2(^1\Delta)$ déterminée par Lafferty et al. (1998), qui n'a pas été remise en cause depuis 25 ans, est représentative du consensus actuel. La valeur de 4470 s (soit 1h15) sera donc adoptée dans le calcul de l'émission par le modèle REPROBUS.

4.2.2.2 Relaxation par collision

La relaxation par collision de $O_2(^1\Delta)$ peut s'effectuer avec O_2 , N_2 , O , O_3 , ou CO_2 . D'après les données de cinétique actuelles (Burkholder et al., 2019), les collisions avec O_2 sont très largement dominantes dans l'atmosphère moyenne de la Terre :



La fréquence de collisions de $O_2(^1\Delta)$ avec O_2 augmente évidemment avec la densité et donc lorsque l'on descend en altitude. Ainsi, la relaxation par collision de $O_2(^1\Delta)$ domine la relaxation radiative de $O_2(^1\Delta)$ à toutes les altitudes en-dessous de 75 km. Elle lui est supérieure d'un facteur 10 à 60 km, et d'un facteur 50-100 à 50 km (Wiensz, 2005).

Nous avons adopté dans REPROBUS l'expression du taux de relaxation collisionnelle (quenching rate) de $O_2(^1\Delta)$ recommandée par le panel de International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, Atkinson et al., 2005) plutôt que par celle du Jet Propulsion Laboratory (Burkholder et al., 2019). Aux températures stratosphériques, l'expression recommandée par l'IUPAC conduit à un taux de quenching inférieur d'environ 10% à celui obtenu à partir du JPL. En adoptant cette valeur plus faible, Wiensz (2005) ainsi que Bertaux et al. (2020) ont noté un meilleur accord entre leurs modèles et les mesures de $O_2(^1\Delta)$ par OSIRIS et SCIAMACHY, respectivement. Sur la base de ces résultats, l'expression de k_{Δ} recommandée par IUPAC sera celle choisie pour les calculs effectués dans le reste de cette thèse.

4.3 Représentation de $O_2(^1\Delta)$ dans REPROBUS.

Les mécanismes de production et de relaxation de $O_2(^1\Delta)$ décrits précédemment et schématisés en Figure 4.3 ont tous été intégrés dans le modèle REPROBUS. L'implémentation de cette chaîne de processus a nécessité les modifications suivantes dans le code :

- Deux nouvelles espèces ont été ajoutées : en premier lieu et évidemment $O_2(^1\Delta)$, mais aussi la molécule de O_2 dans son second état excité, $O_2(b^1\Sigma)$. Ces deux espèces ne figuraient pas parmi les espèces traitées par la version de base du modèle. Le solveur ASIS ne faisant pas

de regroupement d'espèces ou d'hypothèses d'équilibre photochimique, $O_2(^1\Delta)$ et $O_2(b^1\Sigma)$ sont transportées individuellement par REPROBUS de la même façon que les autres espèces.

- L'ensemble des réactions nécessaires à la description de la cascade de processus menant à l'émission de $O_2(^1\Delta)$ à 1.27 μm a été ajouté au modèle. Ces réactions sont listées en Table 4.1. Dans la mesure du possible, comme pour les autres réactions de REPROBUS, le taux de réaction choisi est celui recommandé par la recommandation du JPL la plus récente (Burkholder et al., 2019). L'exception notable est le quenching de $O_2(^1\Delta)$ par O_2 , qui est celui recommandé par IUPAC (Atkinson et al., 2005), pour les raisons exposées précédemment. Les durées de vie radiative (coefficients d'Einstein A) des formes excitées de O et O_2 sont quant à elles adoptées de la littérature la plus récente sur le sujet.

Table 4.1: Réactions impliquées dans la production et la perte de $O_2(^1\Delta)$ dans le modèle REPROBUS.

	Reactions	Rate	Reference
$J_{O_3^*}$	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2(a^1\Delta)$		Burkholder et al. (2019)
g_{O_2}	$O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu (762 \text{ nm}) \rightarrow O_2(b^1\Sigma)$		Winsz (2005)
A_Δ	$O_2(a^1\Delta) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu (\lambda = 1.27 \mu\text{m})$	2.237×10^{-4}	Lafferty et al. (1998)
A_D	$O(^1D) \rightarrow O(^3P) + h\nu (\lambda = 630 \text{ nm})$	7.46×10^{-3}	Baluja and Zeippen (1998)
A_Σ	$O_2(b^1\Sigma) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu (\lambda = 762 \text{ nm})$	0.0758	Mlynczak and Salomon (1993)
$K_{\Sigma,O}$	$O_2(b^1\Sigma) + O(^3P) \rightarrow O_2(a^1\Delta) + O(^3P)$	$8. \times 10^{-14}$	Burkholder et al. (2019)
K_{Σ,O_2}	$O_2(b^1\Sigma) + O_2 \rightarrow O_2(a^1\Delta) + O_2(^3\Sigma_g^-)$	3.9×10^{-17}	Burkholder et al. (2019)
K_{Σ,O_3}	$O_2(b^1\Sigma) + O_3 \rightarrow O_2(a^1\Delta) + O_3$	$3.5 \times 10^{-11} \exp(-135/T) \times 0.3$	Burkholder et al. (2019)
K_{Σ,N_2}	$O_2(b^1\Sigma) + N_2 \rightarrow O_2(a^1\Delta) + N_2$	$1.8 \times 10^{-15} \exp(45/T)$	Burkholder et al. (2019)
K_{Σ,CO_2}	$O_2(b^1\Sigma) + CO_2 \rightarrow O_2(a^1\Delta) + CO_2$	4.2×10^{-13}	Burkholder et al. (2019)
K_{D,O_2}	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O_2(b^1\Sigma) + O(^3P)$	$3.3 \times 10^{-11} \exp(55/T)$	Burkholder et al. (2019)
K_{D,N_2}	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O(^3P) + N_2$	$2.15 \times 10^{-11} \exp(110/T)$	Burkholder et al. (2019)
K_{Δ,CO_2}	$O_2(a^1\Delta) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$3.0 \times 10^{-18} \exp(-200/T)$	Atkinson et al. (2005)

J est une fréquence de photolyse (s^{-1}) et g est le taux d'excitation solaire (s^{-1}). A représente les probabilités de transition spontanée (s^{-1}) et K représente les taux de réaction collisionnelle ($\text{molécules}^{-1}.\text{cm}^3.s^{-1}$). T désigne la température (K).

A titre d'illustration, la Figure 4.4 trace le taux de photodissociation de l'ozone (JO_3^*) calculé par REPROBUS pour des conditions équatoriales à l'équinoxe et divers angles zénithaux. Ce processus fait évidemment partie du jeu standard de photolyses dans REPROBUS, et n'a pas été ajouté pour les besoins de la modélisation de $O_2(^1\Delta)$. Cette Figure permet néanmoins de représenter la variation en altitude du principal mécanisme à l'origine de l'airglow à $1.27\ \mu\text{m}$. Selon l'angle zénithal considéré, le taux de photolyse de l'ozone devient maximal entre 55 et 65 km d'altitude. Au-delà de 65 km, JO_3^* ne varie plus avec l'altitude. Cela résulte des faibles concentrations d'ozone de la haute mésosphère et de la quasi-absence d'écrantage du flux ultraviolet.

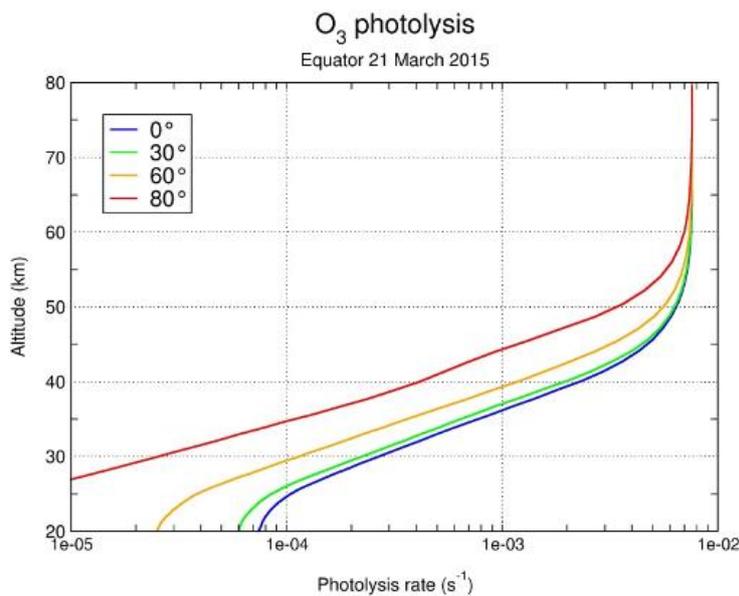


Figure 4.4. Exemple de taux de photodissociation JO_3^* de l'ozone (s^{-1}) calculé pour des conditions équatoriales à l'équinoxe et divers angles zénithaux ($0-80^\circ$).

Concernant la production indirecte de $O_2(^1\Delta)$ par $O(^1D)$, celle-ci est décrite de façon exacte par l'ajout de l'espèce intermédiaire $O_2(b^1\Sigma)$ dans REPROBUS. Pour la simulation dite "nominale" de REPROBUS décrite dans la suite de cette thèse, le seul processus manquant est la production de $O(^1D)$ issue de la photodissociation de O_2 dans le continuum de Schumann-Runge et par la raie Lyman-alpha, noté JO_2^* en Figure 4.3. D'après Wiensz (2005), ce mécanisme ne devient en théorie important que dans la thermosphère, au-dessus de 90 km. Il sera néanmoins introduit dans REPROBUS et quantifié dans le Chapitre 6. Du point de vue du calcul, en dépit des faibles durées de vie de $O(^1D)$ et $O_2(b^1\Sigma)$, aucune approximation ou hypothèse *a priori* d'équilibre photochimique n'est effectuée pour ces espèces. Cela est rendu possible par le solveur chimique

ASIS qui traite automatiquement les espèces à courte durée de vie de façon implicite et assure la stabilité numérique du modèle.

Le calcul du taux d'excitation solaire g_{O_2} de $O_2(b^1\Sigma)$ dans la bande A à 762 nm est paramétré à partir des calculs raie-par-raie de Wiensz (2005). L'expression de g_{O_2} utilisée ici est de la forme :

$$g_{O_2}(NO_2) = g_{\infty} \exp(-b NO_2^c)$$

Où NO_2^c est la colonne oblique de O_2 au-dessus du point considéré et $g_{\infty} = 6.1 \times 10^{-9} s^{-1}$ le taux d'excitation solaire au sommet de l'atmosphère. Les coefficients b et c sont déterminés par un fit log/log des données de Wiensz (2005). A titre d'exemple, la Figure 4.5 illustre les valeurs de g_{O_2} calculées à l'Equateur pour plusieurs angles zénithaux. Ces résultats sont en bon accord quantitatif avec le calcul complet de Wiensz (2005).

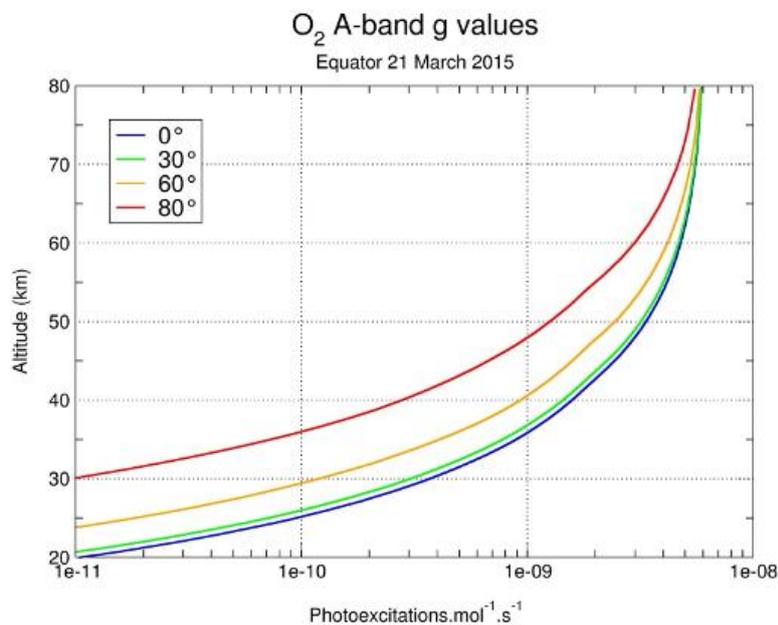


Figure 4.5. Taux g_{O_2} d'excitation solaire de $O_2(b^1\Sigma)$ dans la bande A à 762 nm (photo-excitation. molécule⁻¹.s⁻¹) calculé pour des conditions équatoriales à l'équinoxe et divers angles zénithaux.

Enfin, le modèle REPROBUS fournit en sortie le rapport de mélange volumique de $O_2(^1\Delta)$ à chaque point de grille et chaque niveau. Ce rapport de mélange est ensuite converti en concentration (molécule.cm⁻³). Le taux d'émission volumique ϵ_{Δ} à 1.27 μ m, exprimé en

photons.cm⁻³.s⁻¹, s'obtient enfin en multipliant la concentration [O₂(¹Δ)] par la probabilité de transition spontanée A_Δ:

$$\epsilon_{\Delta} = [\text{O}_2(^1\Delta)]. A_{\Delta}$$

Avec A_Δ= 2.237×10⁻⁴ s⁻¹ (Lafferty et al., 1998).

Contributions à l'émission de O₂(¹Δ)

La Figure 4.6 représente les contributions à l'émission de O₂(¹Δ) de la photodissociation de O₃, du transfert d'énergie de O(¹D), et de la photo-excitation de O₂(b¹Σ) à 762 nm. Dans la stratosphère, la photodissociation de O₃ représente environ 80 % de l'émission totale de O₂(¹Δ), et le transfert d'énergie de O(¹D) environ 20%. L'excitation solaire de O₂(b¹Σ) devient importante dans la mésosphère. Elle contribue à O₂(¹Δ) à hauteur de 20 % à 60 km et 50 % à 80 km. Ces résultats sont en accord avec la littérature (Mlynczak and Olander, 1995 ; Wiensz, 2005) mais une comparaison précise exigerait l'emploi de profils d'entrée (en particulier d'ozone) strictement identiques, ce qui n'est pas le cas ici.

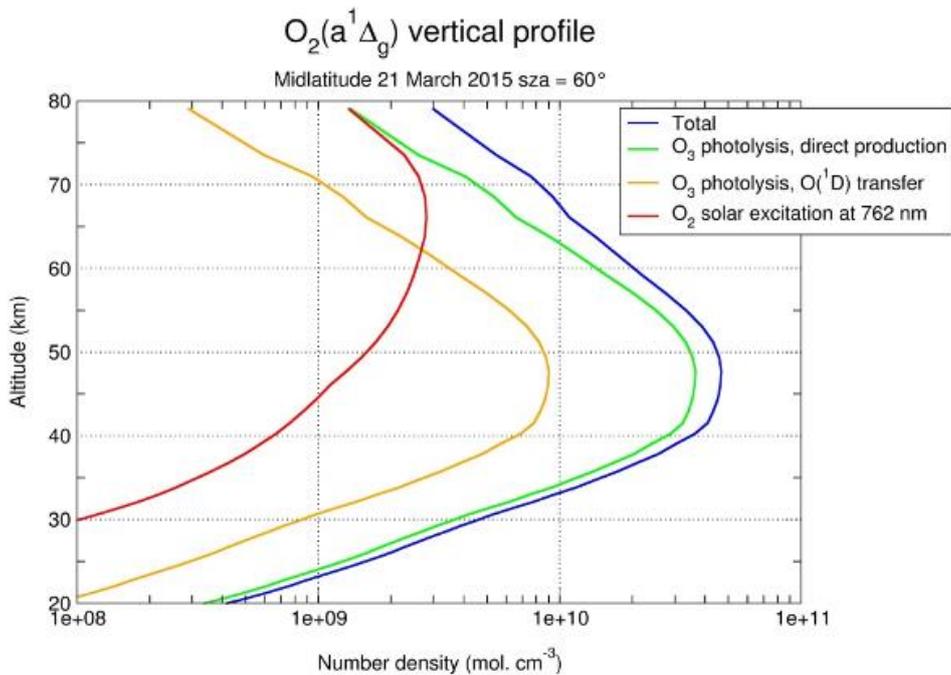


Figure 4.6: Densité totale de O₂(¹Δ) et contributions respectives de la photodissociation de O₃, du transfert d'énergie de O(¹D), et de la photo-excitation de O₂(b¹Σ) à 762 nm. Ces profils sont calculés par REPROBUS pour un angle zénithal de 60° aux latitudes moyennes et à l'équinoxe.

Profil d'émission de $O_2(^1\Delta)$

En termes d'émissivité à $1.27 \mu\text{m}$ ou VER (*Volume Emission Rate*), exprimée ici en $\text{photons}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$, l'exemple de la Figure 4.6 montre que l'émission de $O_2(^1\Delta)$ est maximale lorsque l'angle zénithal est minimal. L'intensité de l'airglow est en effet principalement pilotée par le SZA, ce qui est le simple reflet de l'évolution diurne du taux de photolyse de l'ozone. Par voie de conséquence, pour un profil d'ozone donné, l'airglow est donc toujours maximal à 12 h locales, lorsque la photolyse de l'ozone est la plus intense. Aux angles zénithaux faibles, le pic d'émission de produit légèrement en-dessous de la stratopause, entre 45 et 50 km. Aux angles zénithaux élevés, le maximum d'émission diminue en intensité mais augmente en altitude, ce qui reflète l'évolution du profil du taux de photolyse de l'ozone, déjà illustrée en Figure 4.4. L'émission de $O_2(^1\Delta)$ est totalement négligeable en-dessous de 20 km.

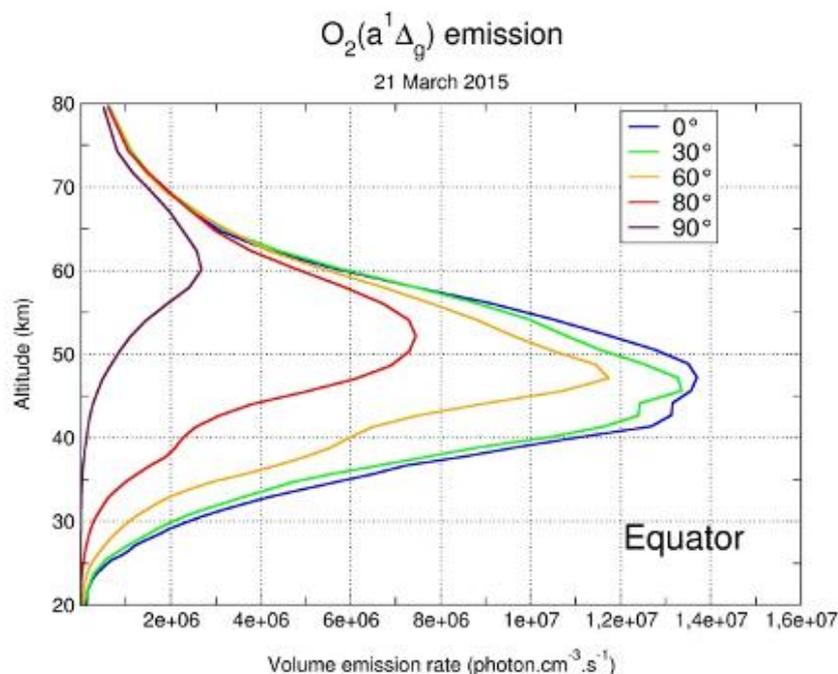


Figure 4.6. Profils d'émissivité de $O_2(^1\Delta)$ calculés par REPROBUS à l'équinoxe de printemps (21 mars 2015) à l'équateur et pour divers angles zénithaux.

Exemple de sortie 3D de l'émission de $O_2(^1\Delta)$

Un exemple de sortie tridimensionnelle de REPROBUS est donné en Figure 4.7, qui représente au 17 février 2007 la distribution d'ozone calculée à un niveau proche du maximum d'émission

de $O_2(^1\Delta)$ à 0.9 hPa (environ 50 km), et l'émission volumique de $O_2(^1\Delta)$ à $1.27 \mu\text{m}$ correspondante. La corrélation entre les deux champs est évidente sur ces tracés. Elle illustre la possibilité de mesure indirecte de l'ozone à partir de l'émission de $O_2(^1\Delta)$, pour peu que l'on puisse mesurer cette émission à un niveau donné. Cette capacité a fréquemment été utilisée dans le passé à partir de mesures au limbe d'instruments spatiaux, notamment SME (Thomas et al., 1984), OSIRIS (Wiensz, 2005), ou SABER (Mlynczak et al., 2007). Elle sera également offerte lors des phases de visée au limbe de MicroCarb, qui permettront de mesurer le profil vertical de l'émission de $O_2(^1\Delta)$, et donc d'en déduire le profil d'ozone correspondant.

Date= 17/02/2007 at 12UT

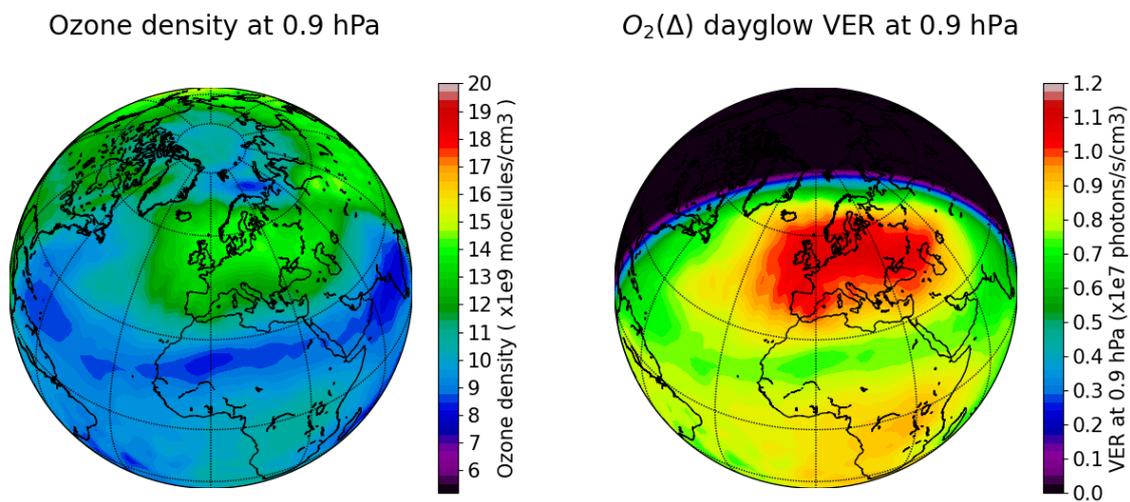


Figure 4.7. Concentration d'ozone (en $10^9 \text{ moléculles.cm}^{-3}$, à gauche) et émission volumique de $O_2(^1\Delta)$ à $1.27 \mu\text{m}$ (en $10^7 \text{ photon.s}^{-1}.\text{cm}^{-3}$, à droite) calculées par le modèle REPROBUS à 0.9 hPa (environ 50 km) le 17 février 2007 à 12 UT.

Chapitre 5 : Simulations 3D de l'airglow et comparaison aux observations

Après avoir introduit dans REPROBUS la photochimie de l'airglow, décrite dans le chapitre précédent, nous avons conduit une série de simulations tridimensionnelles d'une durée d'une année, pour diverses configurations du modèle. Nous exposons dans le présent chapitre les résultats de la simulation de référence, dite "nominale", pour laquelle aucun changement n'est appliqué au modèle d'airglow décrit précédemment, et lorsque REPROBUS est piloté par les analyses opérationnelles ECMWF du 1er janvier 2007 au 31 décembre 2007.

L'objectif premier est d'évaluer la précision de l'airglow calculé par notre modèle par rapport aux mesures de l'émission de $O_2(^1\Delta)$. Les données observationnelles qui nous serviront de référence dans cette thèse sont celles de l'instrument SABER à bord du satellite TIMED. Cette évaluation quantitative de l'airglow calculé par REPROBUS, qui s'effectue sur un domaine global et une année complète, étend largement le domaine de l'étude de Bertaux et al. (2020), qui se basait sur un volume limité de données (3 premiers jours de chaque mois) et sur un nombre de points spatiaux restreints. Après avoir succinctement exposé les données spatiales utilisées, nous examinerons la distribution verticale du taux d'émission volumique (VER) de $O_2(^1\Delta)$ (en $\text{photons.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$), puis l'airglow intégré verticalement (en $\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{sr}^{-1}$), qui sera l'observable au nadir dans le canal à $1.27 \mu\text{m}$ de Microcarb.

Comme la photolyse de l'ozone constitue le principal moteur de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$, notre second objectif consistera à déterminer la qualité du champ d'ozone calculé par REPROBUS, en particulier dans la haute stratosphère et mésosphère où la majorité de l'émission de $O_2(^1\Delta)$ intervient. A cette fin, nous comparerons la distribution d'ozone calculée par le modèle à celle déduite des observations de l'instrument MLS à bord du satellite AURA.

5.1 Données spatiales utilisées

5.1.1 SABER

L'instrument SABER (Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission, Figure 5.1), est un radiomètre à balayage à 10 canaux, embarqué à bord du satellite Thermosphere Ionosphere Mesosphere Energetics and Dynamics (TIMED) de la NASA, lancé en 2001

(Mlynczak et Russell, 1995 ; Mlynczak, 1997). Le design général de l'instrument et ses performances de calibration sont décrits de manière détaillée dans Russell et al. (1999). TIMED a été placé en orbite non synchrone avec le soleil, à une altitude de 625 km, avec une inclinaison orbitale de 74.1° et une période orbitale moyenne de 1.6 h. Le passage à l'équateur se déplace d'environ 12 minutes par jour.

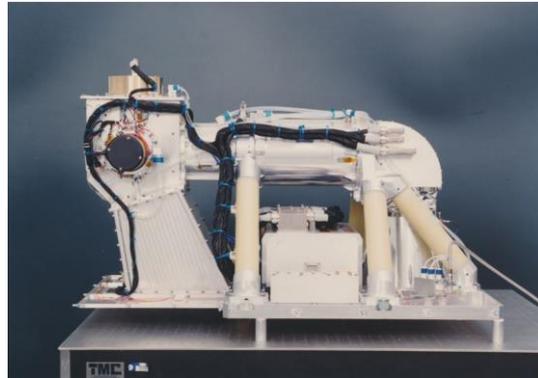


Figure 5.1: Instrument SABER assemblé avant d'être recouvert d'une isolation multicouche. (Esplin et al., 2023)

L'un des canaux de SABER est centré à $1.27 \mu\text{m}$, avec une transmission nominale de 5% de $1.298 \mu\text{m}$ à $1.254 \mu\text{m}$, ce qui permet de mesurer l'airglow de $\text{O}_2(^1\Delta)$. La radiance équivalente au bruit dans le canal de l'airglow de SABER est de $2.4 \times 10^{-10} \text{ W cm}^{-2} \text{ sr}^{-1}$ et le rapport signal/bruit dépasse 1000 en dessous de l'altitude tangente de 90 km (Mlynczak et al., 2007). Le produit principal déduit de la radiance mesurée par ce canal, utilisé pour mesurer de façon indirecte l'ozone de jour, est le taux d'émission volumique de $\text{O}_2(^1\Delta)$, fourni par SABER entre 40 et 105 km. Les taux d'émission sont calculés au-dessus de 70 km à partir d'une inversion de Abel (raie faible) de la radiance au limbe. Ce calcul donne le taux d'émission volumique convolué par la fonction de réponse spectrale relative de SABER. Pour obtenir le taux d'émission total déconvolué, un facteur de correction est appliqué au taux d'émission mesuré. Ce processus de déconvolution du taux d'émission est décrit par Mlynczak et al. (2005). Pour l'airglow de $\text{O}_2(^1\Delta)$, le facteur est d'environ 1.28. Autrement dit, le taux d'émission total de $\text{O}_2(^1\Delta)$ fourni dans les produits SABER ("*unfiltered*") et utilisé dans cette thèse, est d'environ 1.28 fois le taux d'émission brut non déconvolué.

Le passage à l'équateur de TIMED se déplace d'environ 12 minutes par jour. Avec 53 secondes

pour balayer un profil de rayonnement au limbe, SABER fournit environ 96 profils verticaux par orbite. Cela représente plus de 1400 profils par jour pour chacun des 10 canaux avec un taux d'échantillonnage correspondant à environ 0.38 km d'espacement entre les échantillons pour chaque profil. Les scans au limbe de SABER ont une résolution verticale de 2 à 3 km (Mertens et al., 2001 ; France et al., 2012). La couverture spatiale de SABER alterne environ tous les 2 mois de 83°S-52°N à 52°S-83°N. Comme l'instrument doit toujours observer vers le côté anti-solaire de la plateforme, le satellite exécute tous les 60 jours une manœuvre de lacet qui renverse l'hémisphère dominant couvert par SABER. Ainsi, il faut environ 60 jours pour effectuer une couverture complète de 24 heures en temps local (Dakermanji et al., 1997). Nous utilisons ici la dernière version 2.0 des données de SABER disponibles publiquement (<http://saber.gats-inc.com>).

5.1.2 MLS

Le Microwave Limb Sounder (MLS, Figure 5.2) est un spectromètre à micro-ondes et l'un des quatre instruments du satellite AURA de la NASA, lancé le 15 juillet 2004 pour fournir des informations sur la troposphère, la stratosphère et la mésosphère terrestre (Waters et al., 2006). Il constitue une version améliorée du premier MLS à bord du Upper Atmosphere Research Satellite (UARS), lancé le 12 septembre 1991 et qui a terminé sa mission en août 2001 (Waters et al., 1990).

Faisant partie du groupe de satellites d'observation terrestre appelé A-train, AURA est en orbite quasi-polaire et héliosynchrone (nœud ascendant à 13:45 LT) à une altitude de 705 km. MLS mesure l'émission thermique millimétrique et submillimétrique dans cinq régions spectrales allant de 115 GHz à 2.5 THz afin de d'inverser les profils de température et les concentrations de plus de 15 espèces traces atmosphériques. En balayant le limbe atmosphérique terrestre toutes les 24.7 secondes, MLS fournit 240 balayages par orbite et 3500 par jour avec une empreinte au sol d'environ 6 km across-track et 150 km along-track. Sa couverture spatiale s'étend de 82°N à 82°S.

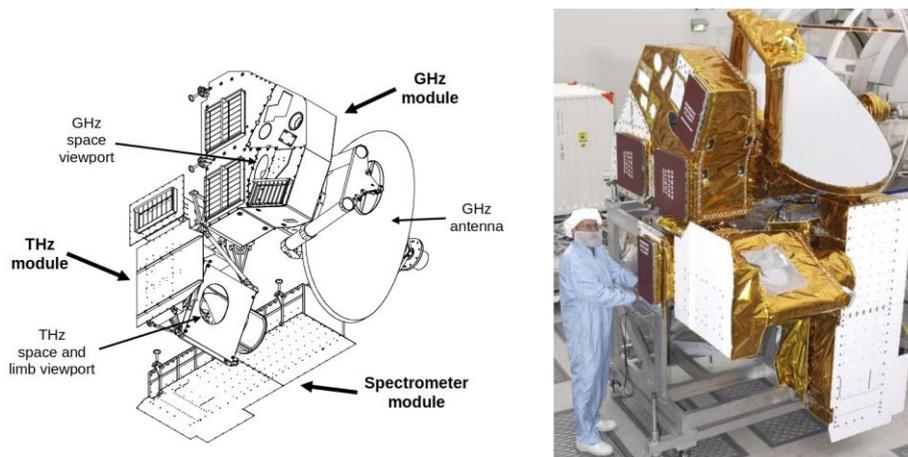


Figure 5.2. Illustration et photographie de l'instrument MLS (Waters et al., 2006).

Nous avons utilisé la version 5 des produits MLS, qui est la plus récente à ce jour. Le document sur la qualité des données MLS v5.0x (Livesey et al., 2020) fournit de manière détaillée toutes les informations sur le format et le contenu des fichiers de données MLS.

À partir des mesures de radiance effectuées autour de 240 GHz, MLS fournit les profils d'ozone sur 55 niveaux de pression entre 261 et 0.001 hPa, avec une résolution verticale estimée à 2.5 ~ 5.5 km, de la haute troposphère à la mésosphère moyenne. Jiang et al. (2007), Livesey et al. (2008) et Froidevaux et al. (2008) ont décrit la validation détaillée des produits MLS V2.2 et leur comparaison avec d'autres ensembles de données. Les résultats de ces validations restent valides pour les données d'ozone stratosphérique de la version 5. La précision estimée pour un seul profil d'ozone (c'est-à-dire non moyenné) est d'environ 0.1 ppmv à 0.15 ppmv entre 16 et 50 km, et diminue progressivement à 0.3 ppmv à 0.4 ppmv entre 50 et 70 km.

Le radical hydroxyle OH est mesuré à 2.5 THz. MLS fournit le produit OH sur 49 niveaux de pression, et il est recommandé de n'utiliser que ceux dans la plage de pression de 32 à 0.0032 hPa. La résolution verticale du produit OH de MLS est de 2.5 km entre 32 et 0.01 hPa. La précision d'un profil individuel est estimée à $4.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ autour de 10 hPa et $3.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ autour de 0.1 hPa. La précision relative est meilleure que 10 % pour la moyenne zonale de OH dans une bande de latitude de 10° avec une journée de données (environ 100 échantillons) sur 21–0.01 hPa. Les mesures du radical hydroperoxyde HO₂ sont quant à elles effectuées à partir de deux raies de HO₂ centrées à 649.72 et 660.50 GHz. Le faible signal attribuable à HO₂ se traduit par un produit utilisable uniquement entre 10 et 0.046 hPa. La résolution verticale du

produit HO₂ de MLS varie de 4 km à 10 hPa à 5 km à 1 hPa et 7 km à 0.1 hPa. La précision pour un seul profil varie de $56 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ à 10 hPa à $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ à 0.046 hPa. Étant donné que très peu de HO₂ est présent la nuit, la différence jour-nuit de HO₂ est effectuée pour réduire les erreurs systématiques à un niveau acceptable (Livesey et al., 2020). La technique de mesure de OH et HO₂, l'étalonnage de l'instrument et les études de validation sont décrits dans Pickett et al. (2006, 2008) et Wang et al. (2013).

La vapeur d'eau (H₂O) est obtenue à partir des mesures de radiance effectuées autour de 190 GHz dans tel que décrit par Read et al. (2007) et Livesey et al. (2020). La région verticale recommandée s'étend de 316 à 0.001 hPa, avec une résolution verticale variant de 1.3 et 3.6 km dans la plage de pressions allant de 316 à 0.22 hPa, et qui se dégrade pour atteindre 6 à 11 km pour des pressions inférieures à 0.22 hPa. Pour un seul profil de H₂O, les incertitudes de mesure sont de 10 % près de la tropopause et dans la stratosphère et de 15% dans la mésosphère (Read et al., 2007) et la précision est d'environ 7 à 8 % dans la stratosphère et la mésosphère.

Concernant la température, MLS inverse les profils de température principalement à partir des bandes proches des raies spectrales de O₂ à 239 GHz pour la troposphère et à 118 GHz pour la stratosphère (Livesey et al., 2020). La température est inversée sur 47 niveaux de pression avec une résolution verticale de 3 à 4 km de 261 à 10 hPa, 7 à 8 km à 1–0.1 hPa, et 11 km à 0.01 hPa. La précision sur un seul profil de température MLS varie de 0.5 K dans la basse stratosphère à environ 3.4 K dans la mésosphère.

5.2 Distribution verticale de O₂(¹Δ)

Nous examinons tout d'abord la distribution verticale de O₂(¹Δ) calculée par la simulation nominale de REPROBUS, forcée par les analyses opérationnelles ECMWF, et la comparons aux mesures SABER.

Les profils verticaux sont ici illustrés en termes de taux d'émission volumique (VER) exprimé en photons.cm⁻³.s⁻¹. Dans les figures qui suivent, le VER est représenté suivant l'angle zénithal solaire en abscisse et l'altitude en ordonnées. Comme vu précédemment, l'émission à 1.27 μm est en effet essentiellement pilotée par l'angle zénithal et est pratiquement indépendante de la longitude. Les taux d'émission volumique obtenus avec SABER et calculés par REPROBUS ont été moyennés suivant l'angle zénithal dans des bins de 2 degrés partant de 0 à 85° d'angle

zénithal. Suivant l'altitude, ils ont été moyennés par bins de 2 km entre 40 et 50 km, 3 km entre 50 et 59 km, 4 km entre 59 et 75 km, et 5 km entre 75 et 80 km. Les données ont été sélectionnées dans la bande de latitude de 30°N à 30°S, où les données SABER offrent la meilleure couverture spatio-temporelle. Elles ont enfin été moyennées mensuellement sur les quatre mois représentatifs des solstices et équinoxes.

Les Figures 5.3 et 5.4 montrent respectivement le VER de $O_2(^1\Delta)$ mesuré par SABER et calculé par REPROBUS pour janvier, mars, juillet, et septembre 2007. Au premier ordre, il est manifeste que le modèle restitue fidèlement la structure générale du profil d'airglow de $O_2(^1\Delta)$ tel qu'observé par SABER. REPROBUS reproduit correctement la répartition verticale de l'airglow, avec un pic d'émission qui se situe autour de 45 km pour les angles zénithaux inférieurs à 50°. Il traduit également de manière adéquate l'élévation de l'altitude du maximum d'airglow avec l'augmentation de l'angle zénithal.

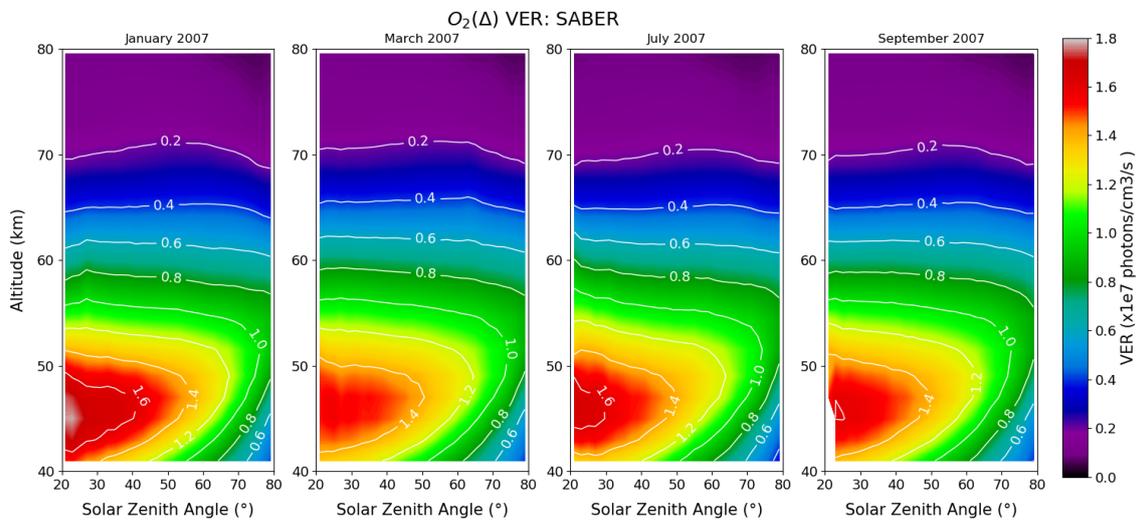


Figure 5.3. Taux d'émission volumique (VER) de $O_2(^1\Delta)$ ($\text{photons.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) en fonction de l'angle zénithal solaire mesuré par SABER. Les données sont moyennées sur les latitudes 30°S-30°N. De gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007.

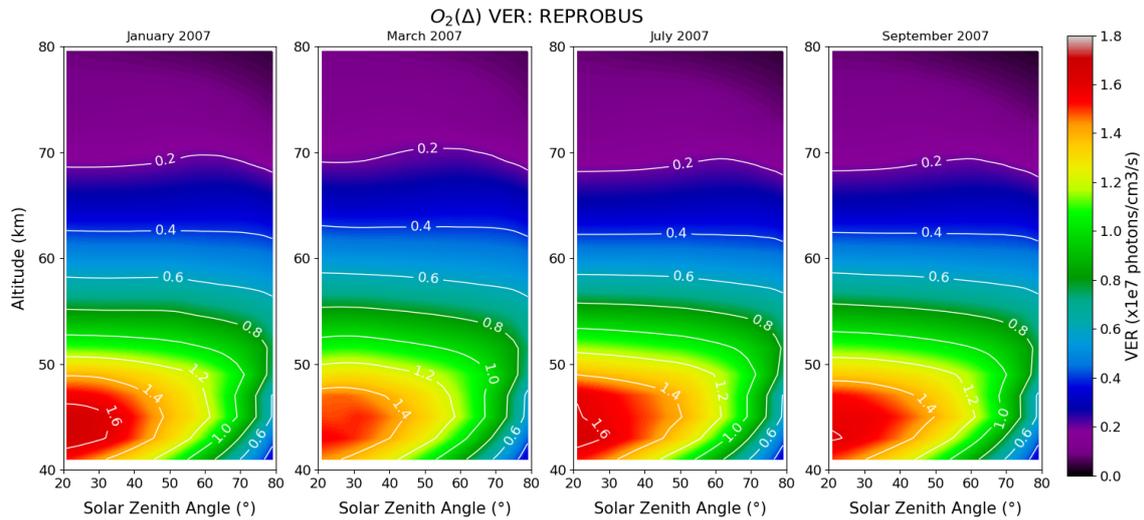


Figure 5.4. Taux d'émission volumique (VER) de $O_2(^1\Delta)$ (en $\text{photons.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) en fonction de l'angle zénithal solaire calculé par REPROBUS. Les données sont moyennées sur les latitudes 30°S - 30°N . De gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007.

La figure 5.5 présente la différence relative entre SABER et REPROBUS. En dessous du pic d'émission, entre 40 et 45 km, le modèle tend à légèrement surestimer l'émission par rapport aux observations. Cette tendance s'inverse au-dessus du pic, où le modèle présente en général une forte sous-estimation de l'airglow. La différence est maximale autour de 60 km, où REPROBUS calcule une émission inférieure de -25 à -30 % à celle mesurée par SABER. Ce fort biais est présent à tous les angles zénithaux et ne présente pas non plus de variation marquée avec la saison. Il est par conséquent conforme au biais observé par Bertaux et al. (2020) à partir de REPROBUS et des données SCIAMACHY, déjà illustré en Figure 1.6. La sous-estimation de l'émission à $1.27 \mu\text{m}$ dans la haute stratosphère et basse mésosphère, diagnostiquée à partir de deux instruments indépendants, semble donc un caractère robuste de l'airglow calculé par REPROBUS dans sa version nominale, forcée par les analyses opérationnelles ECMWF.

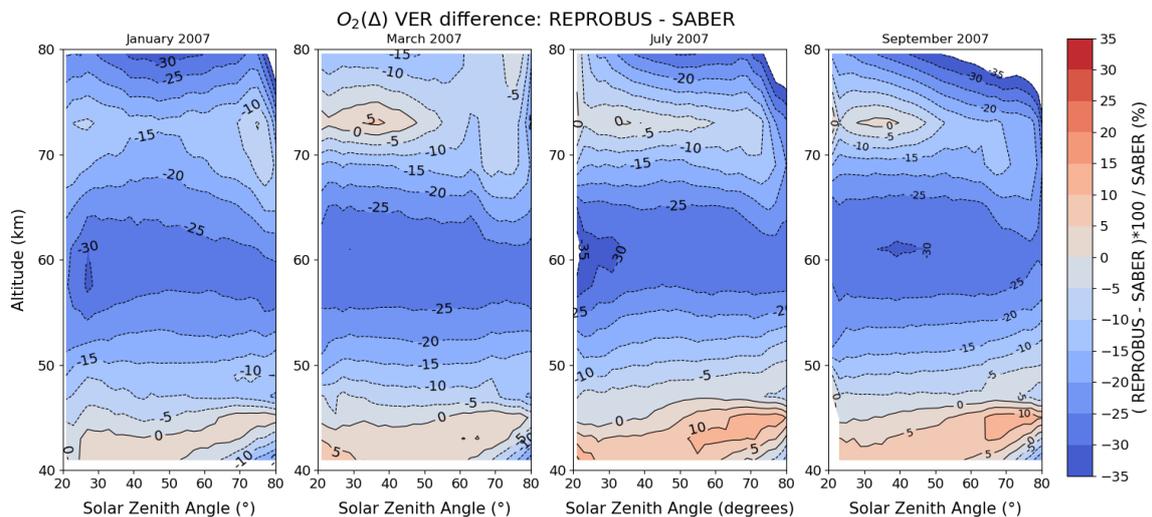


Figure 5.5. Différence relative (%) entre le VER calculé par REPROBUS et observé par SABER. La différence est calculée comme suit : $(REPROBUS - SABER) / SABER \times 100$. Les données sont moyennées sur les latitudes $30^{\circ}S-30^{\circ}N$. De gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007.

5.3 Airglow de $O_2(^1\Delta)$ intégré

Pour simuler l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ tel qu'observé depuis le nadir (ce qui sera le cas pour MicroCarb dans son mode nominal), nous avons procédé à une intégration verticale du VER observé par SABER et calculé par REPROBUS. Cette intégration est réalisée à partir de 40 km, la plus basse altitude où le VER est inversé par SABER, jusqu'à 80 km, où se situe le niveau le plus élevé de REPROBUS. La couche 40-80 km comprend 90% de l'airglow émis par $O_2(^1\Delta)$. La réabsorption par O_2 dans la géométrie du nadir est faible et a donc été négligée.

Les Figures 5.6 et 5.7 présentent les cartes de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ intégré verticalement obtenues à partir de SABER et de REPROBUS. Pour filtrer les variations avec l'heure locale, les données sont sélectionnées dans la fenêtre de 14 ± 1 heures locales (14 ± 1 LT), qui est le créneau horaire offrant le plus de couverture spatiale, et sont moyennées sur les mois de janvier, mars juillet et septembre 2007. Cette condition sur l'heure locale, associée à la géométrie d'observation de SABER et à la manœuvre de lacet réalisée par TIMED tous les 60 jours, limite la couverture des données observationnelles à environ 30° (sud ou nord) dans l'hémisphère automnal. Comme déjà montré par Bertaux et al. (2020) à partir des données de SCIAMACHY, la répartition de l'airglow en Figure 5.6 est presque indépendante de la longitude. À une heure locale donnée, l'émission de $O_2(^1\Delta)$ est plus faible aux hautes latitudes, en raison des angles

zénithaux solaires plus grands. La région d'émission maximale se déplace avec la saison et suit la latitude du point subsolaire. Cela illustre à nouveau l'importance de l'angle zénithal solaire en tant que principal facteur de l'intensité de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ intégré verticalement. La seule exception à cette règle peut être observée en septembre 2007 près de $60^\circ S$, lorsque le déplacement du vortex polaire, pauvre en ozone, provoque une réduction locale de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ sur le secteur $45^\circ W$.

La Figure 5.7 montre l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ calculé par la simulation nominale de REPROBUS contrainte par les analyse opérationnelles ECMWF. Comme attendu du fait de la diminution du taux de photolyse de l'ozone avec l'angle zénithal, les hautes latitudes en hiver, non couvertes par SABER, montrent une forte réduction de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ calculé par le modèle, tombant à zéro dans les régions de nuit polaire. Aux latitudes basses et moyennes, la champ d'airglow calculé par REPROBUS présente une morphologie identique à celle de SABER, avec la quasi-absence de variations longitudinales et le déplacement saisonnier du maximum d'émission avec le point subsolaire. En septembre 2007, près de $60^\circ S$, la réduction locale de l'émission de $O_2(^1\Delta)$ associée au déplacement du vortex polaire est également bien reproduite par REPROBUS.

$O_2(\Delta)$ integrated dayglow: SABER, 14 ± 1 LT

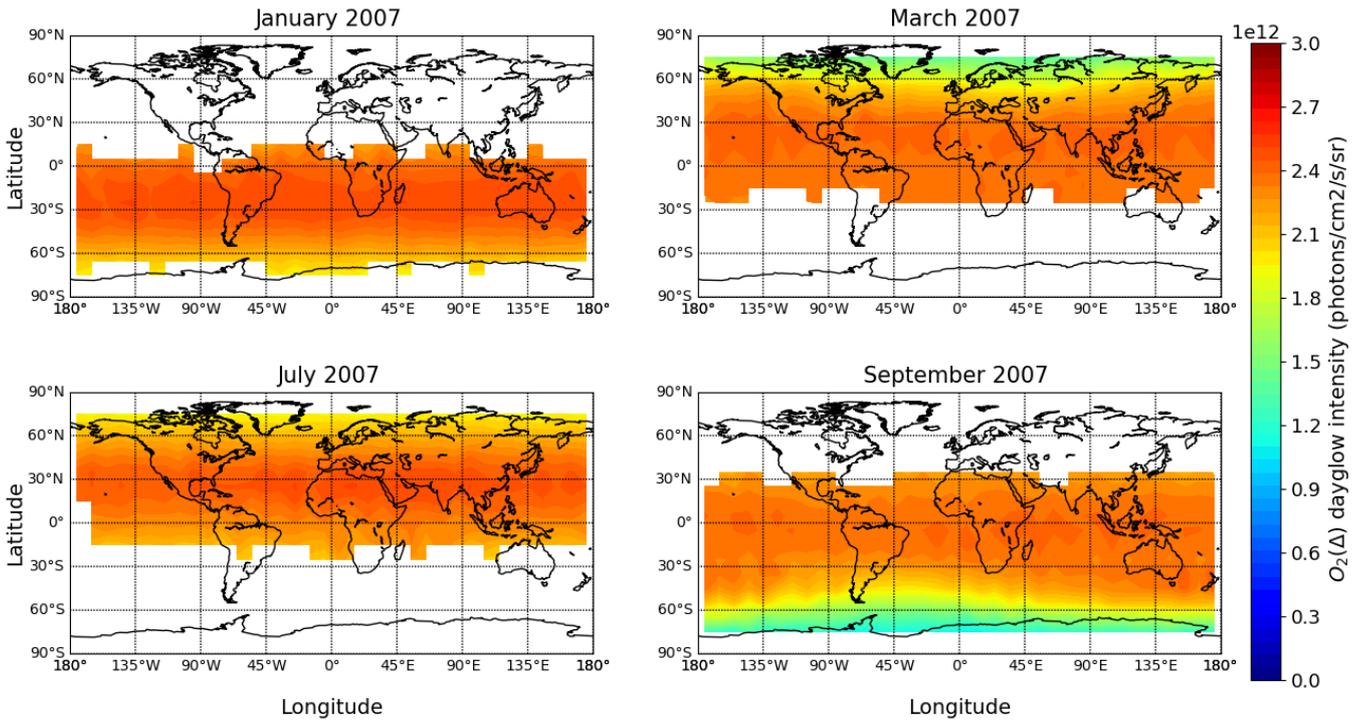


Figure 5.6. Airglow de $O_2(^1\Delta)$ intégré entre 40 et 80 km (10^{12} photons.cm⁻².s⁻¹.sr⁻¹) mesuré à 14 ± 1 LT par SABER. De gauche à droite et de haut en bas : janvier, mars, juillet et septembre 2007.

$O_2(\Delta)$ integrated dayglow: REPROBUS, 14 ± 1 LT

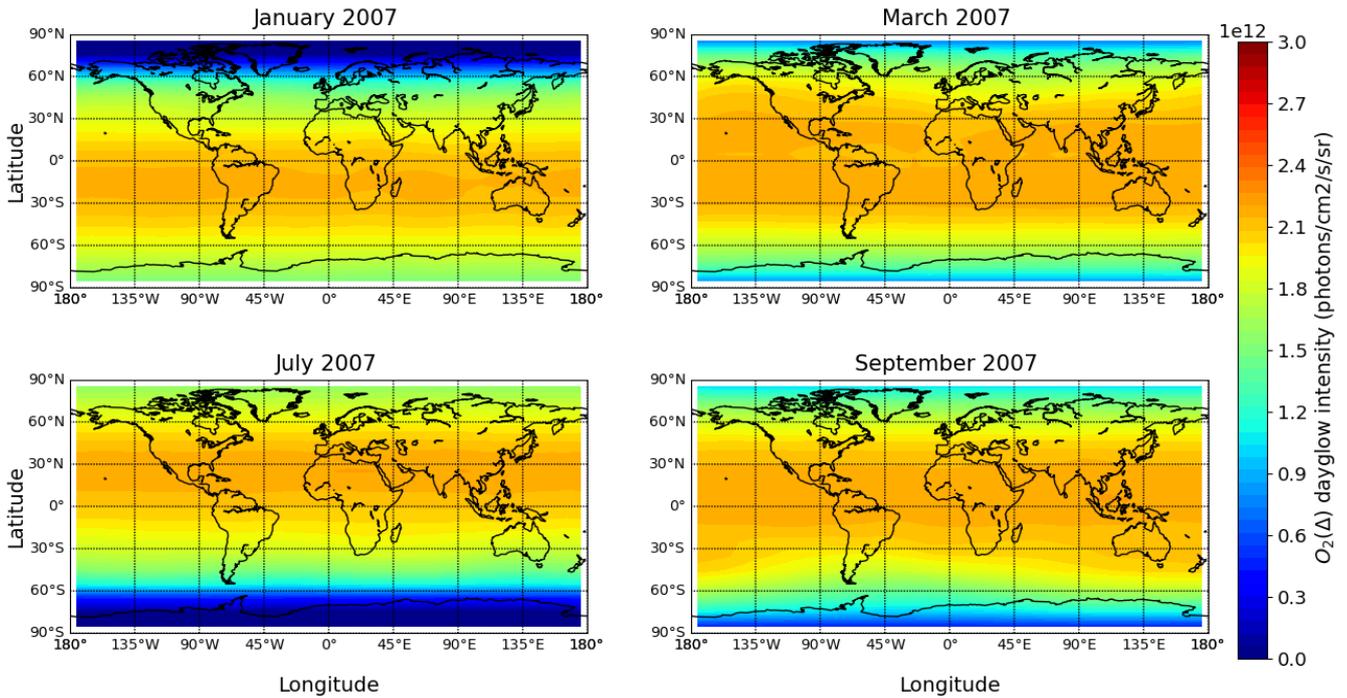


Figure 5.7 Airglow de $O_2(^1\Delta)$ intégré entre 40 et 80 km (10^{12} photons.cm⁻².s⁻¹.sr⁻¹) calculé à 14 ± 1 LT par REPROBUS. De gauche à droite et de haut en bas : janvier, mars, juillet et septembre 2007.

La Figure 5.8 illustre la différence relative entre les observations de SABER et les calculs de REPROBUS. On peut constater que le modèle REPROBUS sous-estime systématiquement l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ à toutes les latitudes et saisons. En moyenne annuelle, le déficit de brillance observé dans REPROBUS par rapport à SABER est de $-11.0 \pm 2.7\%$. Ce résultat est en accord avec le déficit de -13% constaté par Bertaux et al. (2020), qui utilisèrent comme référence un ensemble limité d'observations (avril 2007) de SCIAMACHY en visée nadir.

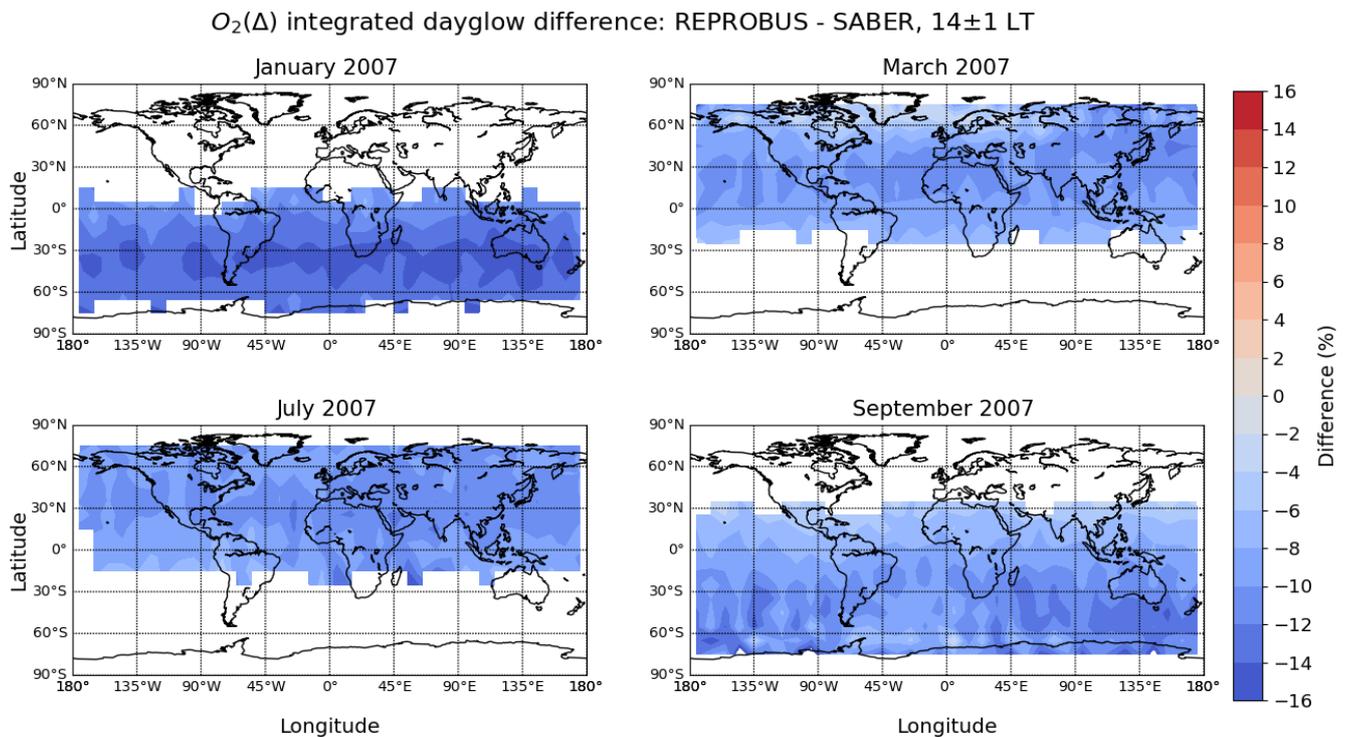


Figure 5.8. Différence relative (%) entre l'airglow $O_2(^1\Delta)$ intégré calculé par REPROBUS forcé par les analyses opérationnelles de l'ECMWF et mesuré par SABER. Les données sont intégrées entre 40 et 80 km à 14 ± 1 LT. La différence est calculée comme suit : $(REPROBUS - SABER)/SABER \times 100$. De haut en bas : janvier, mars, juillet et septembre 2007.

5.4 Distribution d'ozone

La photolyse de l'ozone étant le principal moteur de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$, nous avons comparé l'ozone calculé par REPROBUS aux observations des instruments satellitaires MLS et SABER afin d'établir si le déficit d'airglow dans le modèle peut être expliqué par un déficit d'ozone dans le modèle.

Les Figures 5.9 et 5.10 montrent respectivement la moyenne zonale d'ozone observée par MLS et calculée par REPROBUS pour les quatre mois représentatifs de l'année 2007. Elle est établie de jour ($SZA < 85^\circ$), et couvre une plage d'altitude allant de 20 à 80 km, avec une résolution de 5° de latitude et une échelle d'altitude basée sur les 91 niveaux de pression des données opérationnelles ECMWF.

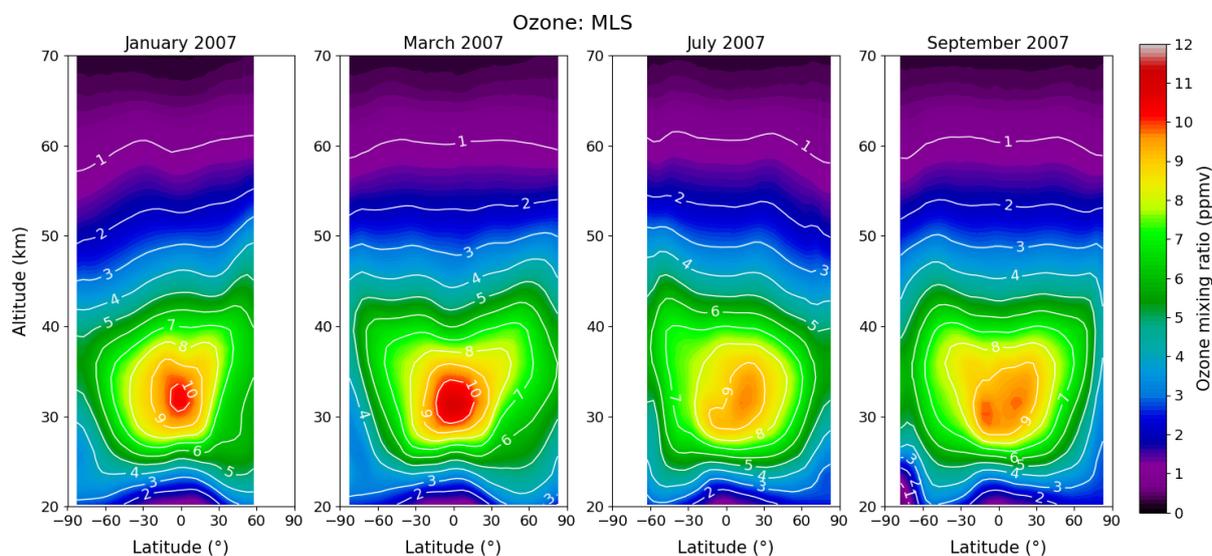


Figure 5.9. Moyenne zonale du rapport de mélange d' O_3 (ppmv) observé par MLS. Moyenne mensuelle de gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007 pendant la journée ($SZA < 85^\circ$).

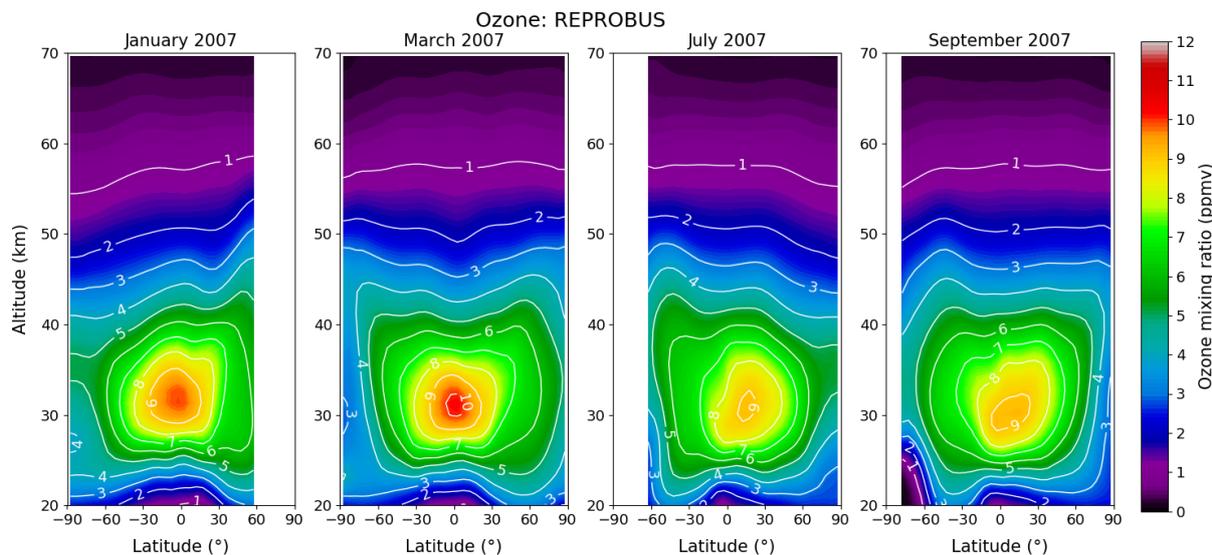


Figure 5.10. Moyenne zonale du rapport de mélange d'ozone (ppmv) calculé par REPROBUS forcé par les analyses opérationnelles de l'ECMWF. De gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007 pendant la journée ($SZA < 85^\circ$).

De façon générale, le modèle représente très bien la morphologie de la distribution zonale d'ozone observée, ainsi que ses variations saisonnières. L'accord quantitatif entre MLS et REPROBUS est examiné plus en détail dans la Figure 5.11. Cette dernière montre que l'ozone est sous-estimé par REPROBUS dans la région d'altitude entre 30 et 70 km. Dans la haute stratosphère (30-50 km), l'ozone modélisé est de 5 à 15 % inférieur à MLS. Une différence plus importante est observée dans la mésosphère (50-70 km), où la sous-estimation de l'ozone dans REPROBUS atteint environ -30 % à 60 km par rapport aux observations. Dans la basse stratosphère (20-30 km), l'ozone modélisé est au contraire de 5 à 10 % plus élevé que MLS.

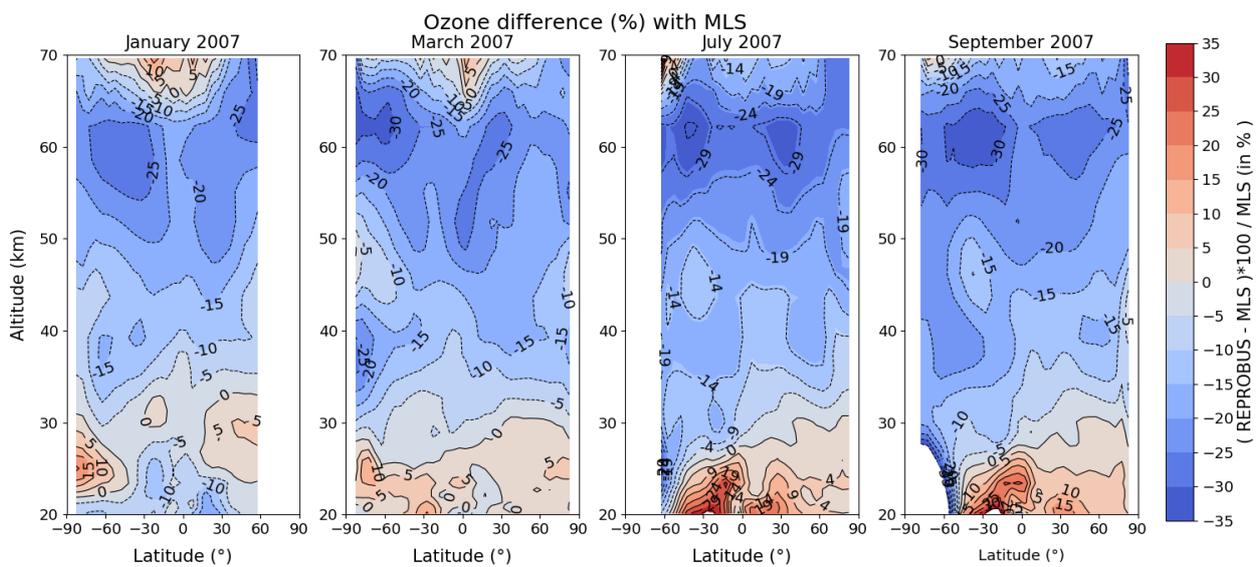


Figure 5.11. Différence (%) entre l'ozone calculé par REPROBUS et mesuré par MLS. La différence est calculée comme suit : $(\text{REPROBUS} - \text{MLS}) / \text{MLS} \times 100$. De gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007 pendant la journée ($\text{SZA} < 85^\circ$).

Le domaine vertical et l'amplitude de la sous-estimation de l'ozone dans REPROBUS sont remarquablement cohérents avec la sous-estimation de l'airglow de $\text{O}_2(^1\Delta)$ dans le modèle rapportée par Bertaux et al. (2020). Comme l'airglow de $\text{O}_2(^1\Delta)$ à une altitude donnée est proportionnel à la quantité d'ozone, nous pouvons affirmer que le déficit d'ozone noté dans REPROBUS est la cause majeure du déficit d'airglow de $\text{O}_2(^1\Delta)$. Nous examinerons dans le Chapitre 6 les causes possibles de ce manque d'ozone modélisé dans la haute stratosphère et la mésosphère.

Une comparaison des profils d’ozone calculés par REPROBUS avec les mesures d’ozone de SABER a également été effectuée. En effet, outre la mesure de l’airglow à 1.27 μm , SABER effectue également des mesures directes d’ozone à partir de sa bande d’absorption dans l’infrarouge à 9.6 μm .

La Figure 5.12 illustre la moyenne du rapport de mélange d’ozone observé par SABER à 9.6 μm et calculé par REPROBUS pour le mois de juillet de l’année 2007, en fonction de l’angle zénithal et de l’altitude. La différence entre REPROBUS et SABER est présentée en Figure 5.13. Cette dernière montre clairement un déficit d’ozone dans le modèle par rapport à SABER dans toute la haute stratosphère et la mésosphère. Le maximum de déficit est observé comme pour MLS dans la basse mésosphère, autour de 60 km. SABER confirme donc que la sous-estimation de l’airglow de $\text{O}_2(^1\Delta)$ dans REPROBUS coïncide avec une forte sous-estimation de l’ozone.

Toutefois, le déficit d’ozone dans le modèle est plus important par rapport à SABER (maximum de -45 %) que par rapport à MLS (maximum de -30 %). Ce résultat rejoint les conclusions de Siskind et al. (2013), qui ont observé un déficit d’ozone plus faible dans leur modèle lorsqu’il est comparé avec MLS plutôt qu’avec SABER. Cette différence peut s’expliquer par le biais positif des mesures d’ozone de SABER, tel que mentionné dans plusieurs études antérieures. Huang et al. (2008) ont réalisé une comparaison de l’ozone mesuré par SABER avec celui mesuré par MLS ainsi que par les spectromètres et télescopes infrarouges cryogéniques embarqués sur la navette spatiale. Ils ont observé que l’ozone mesuré par SABER était systématiquement plus élevé dans la plage d’altitude de 55 à 75 km. De plus, dans une étude de validation plus approfondie, Rong et al. (2009) ont constaté que l’ozone mesuré par SABER était plus élevé que toutes les données comparées, dans toutes les régions de l’atmosphère moyenne, à l’exception de la basse stratosphère. Ils ont pu établir que le biais positif de SABER dans la stratosphère se situait généralement entre 10 et 15 %, ce qui est cohérent avec la différence que nous observons lorsque REPROBUS est comparé soit à MLS (Figure 5.11), soit à SABER (Figure 5.13).

Le biais positif des données d’ozone de SABER a motivé la décision d’adopter les données de MLS comme référence dans notre analyse du déficit d’ozone dans REPROBUS. De plus, MLS démontre une meilleure cohérence dans la moyenne atmosphère avec la plupart des autres observations d’ozone, comme cela a été détaillé dans les travaux de Jiang et al. (2007), Livesey et al. (2008), ou Froidevaux et al. (2008).

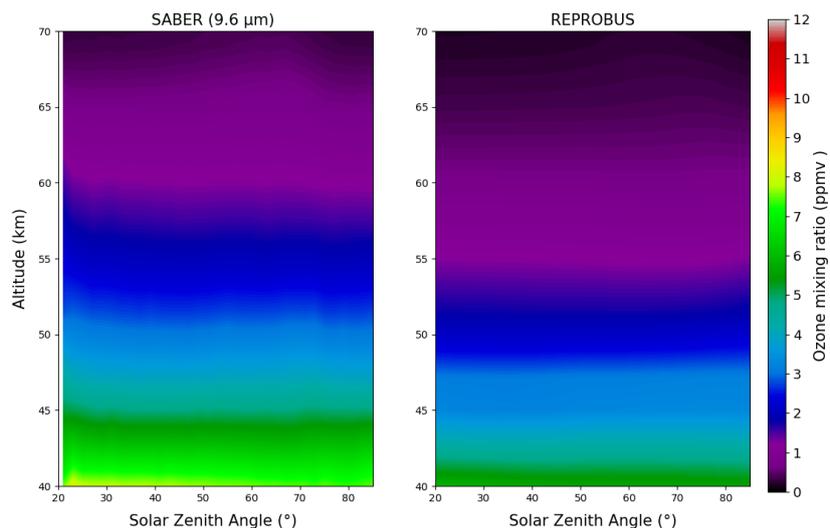


Figure 5.12. Rapport de mélange de O_3 (ppmv) en fonction de l'angle zénithal observé par SABER (à gauche) et calculé par REPROBUS (à droite), en moyenne sur le mois de mars 2007.

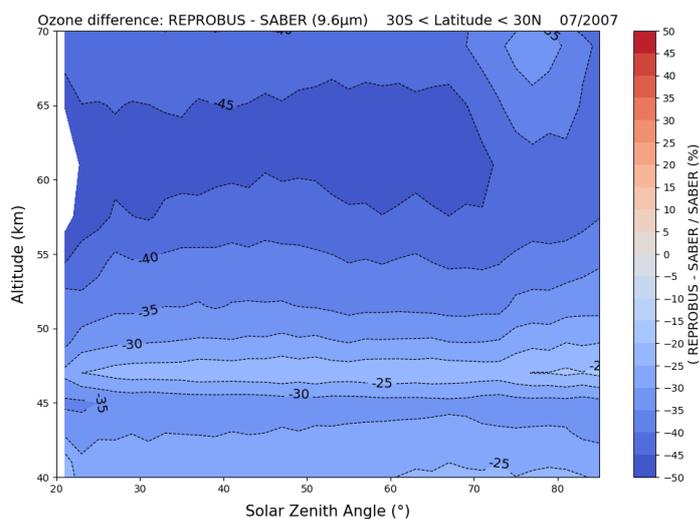


Figure 5.13: Différence (%) entre l'ozone calculé par REPROBUS et observé par SABER, en moyenne pour le mois de mars 2007. La différence est calculée comme suit : $(REPROBUS - SABER)/SABER \times 100$.

Chapitre 6 : Enquête sur le déficit d'ozone modélisé dans l'atmosphère moyenne

Le problème du déficit d'ozone dans l'atmosphère moyenne constaté au chapitre précédent n'est pas spécifique au modèle REPROBUS. Historiquement, les modèles ont systématiquement sous-estimé la concentration d'ozone par rapport à diverses observations aux altitudes comprises entre 35 et 80 km (i.e., Butler, 1978 ; Frederick et al., 1978 ; Solomon et al., 1983 ; Eluszkiewicz et al., 1993 ; Siskind et al., 2013). L'ampleur du déficit rapportée dans les années 1980 était d'environ 30 à 40 % dans la haute stratosphère (Froidevaux et al., 1985). Dans la mésosphère, le déficit d'ozone atteignait un facteur deux (Rusch et Eckman, 1985). Grâce à des améliorations des paramètres de taux de réaction, des estimations plus précises des quantités de chlore réactif total et des données révisées sur le flux solaire, les études ultérieures ont montré un déficit d'ozone réduit à 20-30 % (Natarajan & Callis, 1989 ; McElroy & Salawitch, 1989 ; Siskind et al., 1998).

Dans les années 1990, les seules études discordantes furent celles menées par Crutzen et al. (1995) et Grooß et al. (1999) qui, avec le même modèle photochimique en boîte contraint par des profils observés de l'instrument HALOE, ont trouvé un accord plutôt satisfaisant entre leur modèle et les observations d'ozone autour de 40 km. Ils en ont donc conclu l'absence de déficit d'ozone dans la haute stratosphère. Ce résultat fut contesté par Khosravi et al. (1998), qui identifièrent un déficit d'ozone même lorsque leur modèle était contraint avec les observations de HALOE. Khosravi et al. (1998) ont avancé que les résultats contradictoires de Crutzen et al. (1995) pouvaient s'expliquer par les rapports de mélange d'ozone et de NO_x issus de HALOE plus faibles que ceux de la version ultérieurement améliorée. Ils ont également montré un écart entre l'ozone observé et modélisé qui varie en fonction de l'altitude et de la latitude, un aspect difficile à reproduire avec le modèle de boîte de Crutzen et al. (1995) intégré en un seul point.

Plus récemment, Jonsson (2005) a revisité ce problème en utilisant un modèle de boîte contraint par les observations de HALOE. Il a établi que son modèle présentait une sous-estimation systématique de l'ozone d'environ 10 % dans la haute stratosphère et 35 % dans la mésosphère. Siskind et al. (2013), en comparant leur modèle avec les observations de SABER et de MLS, ont également noté un déficit d'ozone de 10 % à 30 % dans la mésosphère. Enfin, Deboscher

et al. (2020) ont diagnostiqué un déficit d'ozone d'environ 20 % dans leur modèle par rapport aux observations de MLS autour de 50 km (1 hPa). Le but de ce chapitre est de mener l'enquête sur le déficit d'ozone identifié dans REPROBUS au chapitre précédent. Nos résultats suggèrent que le problème "historique" du déficit d'ozone dans les modèles est toujours d'actualité, en dépit de l'usage d'un modèle 3D à l'état de l'art et des dernières données de cinétique chimique. Ce problème n'est donc pas nouveau, mais les analyses publiées dans la littérature ont rarement utilisé un modèle tridimensionnel, et n'ont jamais considéré la stratosphère et la mésosphère de façon simultanée. L'objectif est donc de comprendre, et si possible de réduire, le déficit d'ozone important noté dans la mésosphère (-25%) et dans la haute stratosphère (-15%), une condition sine qua non pour une prédiction précise de l'émission de $O_2(^1\Delta)$. Plusieurs facteurs potentiellement contributifs seront examinés : les radicaux HO_x et les incertitudes sur la cinétique chimique les concernant, l'impact des profils initiaux d'ozone et de vapeur d'eau, la photodissociation de O_2 , et l'effet de la température. Enfin, nous examinerons d'éventuels processus alternatifs de formation d'ozone dans la stratosphère.

6.1 Radicaux hydrogénés (HO_x) et incertitudes sur la cinétique chimique

Les radicaux hydrogénés jouant le premier rôle dans la destruction de l'ozone dans la haute stratosphère et mésosphère, il est naturel de s'interroger en premier lieu sur la qualité de la restitution des HO_x par les modèles, et si celle-ci peut expliquer le déficit d'ozone modélisé.

Jusqu'aux années 1980, dans la mésosphère, le déficit d'ozone fut attribué à une trop grande efficacité du cycle catalytique des HO_x (Rusch et Eckman, 1985). Les améliorations apportées aux paramètres des taux de réaction ont plus tard permis de réduire ce déficit. Malgré cela, à la fin des années 1990, des sur-prédictions de OH de 25 à 35 % étaient encore observées dans la mésosphère lors de la comparaison des résultats de modèles avec les données de MAHRSI (Conway et al., 1996, 2000 ; Summers et al., 1997). Parallèlement, un déficit de HO_2 modélisé était constaté, de l'ordre de 25 % dans la stratosphère (Jucks et al., 1998) et entre 23-47 % dans la mésosphère (Sandor et Clancy, 1998). Une solution tentante à ce problème est de réduire le taux de réaction entre HO_2 et O, ce qui entraîne moins de OH, plus de HO_2 et une destruction de O_x plus lente. En réduisant le taux de cette réaction de 40 à 50 %, les divergences entre les modèles et les observations peuvent être résolues dans la mésosphère (Clancy et al., 1994 ;

Summers et al., 1997 ; Sandor et Clancy, 1998 ; Conway et al., 2000). Cependant, ce changement aggrave les prédictions des modèles pour OH dans la stratosphère (Jucks et al., 1998).

Plus récemment, des études indépendantes utilisant les instruments MLS (Pickett et al., 2008) et SHIMMER (Englert et al., 2008) ont trouvé un bon accord entre OH observé et modélisé dans la moyenne atmosphère. Pour expliquer ce résultat contradictoire avec les études précédentes, Englert et al. (2010) ont argumenté que les données MAHRSI pouvaient connaître des problèmes de calibration non corrigés, entraînant des quantités de OH trop faibles. Ils ont ainsi conclu que les modèles utilisant la chimie standard ne surestiment pas le OH mésosphérique. Canty et al. (2006) et Siskind et al. (2013) sont parvenus à des conclusions similaires. Les deux études n'ayant trouvé aucun indice d'une surestimation systématique du OH mésosphérique, elles en ont déduit que le déficit d'ozone dans les modèles n'était probablement pas dû à une mauvaise caractérisation des HO_x dans la mésosphère.

Afin de réévaluer ce problème avec un modèle utilisant les taux de réaction les plus récents recommandés pour la chimie des HO_x, nous nous intéressons dans un premier temps à la somme globale des radicaux hydrogénés calculés par REPROBUS. En l'absence de mesures globales de la répartition d'atomes d'hydrogène H, nous réduisons ici les HO_x à la somme de OH et HO₂, observés simultanément dans toute l'atmosphère moyenne par l'instrument MLS.

Les Figures 6.1 et 6.2 présentent la moyenne zonale du rapport de mélange de HO_x (c'est à dire OH + HO₂), respectivement observé par MLS et calculé par REPROBUS pour les quatre mois de 2007 déjà considérés pour l'ozone. Ces figures montrent une augmentation monotone de la quantité de HO_x avec l'altitude, et un bon accord qualitatif entre les observations et le modèle. En termes quantitatifs, la Figure 6.3 montre la différence relative entre les rapports de mélange observés et calculés de HO_x pour ces quatre mois. Notre analyse se concentre exclusivement sur le HO_x diurne (SZA < 75°).

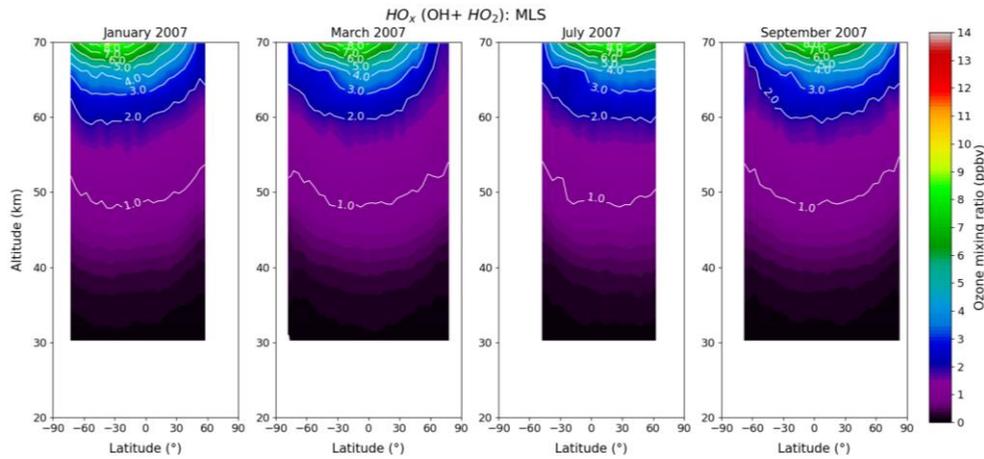


Figure 6.1. Moyenne zonale du rapport de mélange de HO_x (ppbv) observé par MLS. De gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007 pendant la journée ($SZA < 75^\circ$).

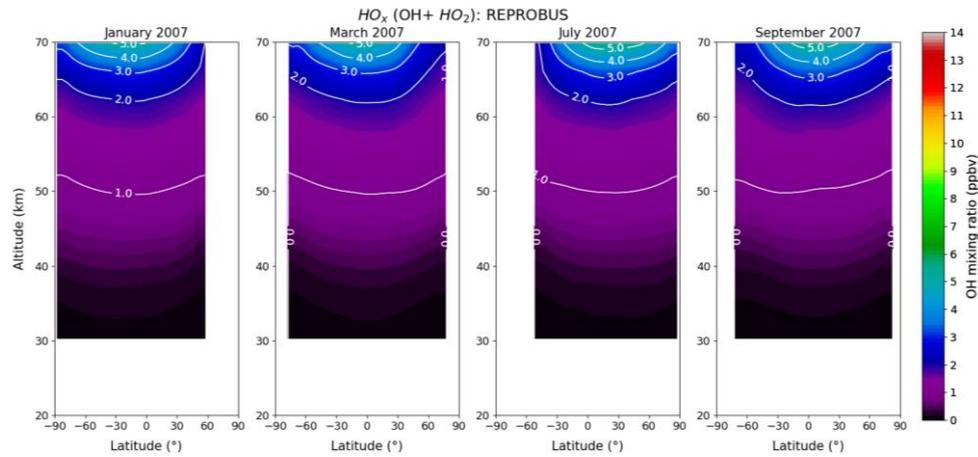


Figure 6.2. Moyenne zonale du rapport de mélange de HO_x (ppbv) calculé par REPROBUS. De gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007 pendant la journée ($SZA < 75^\circ$).

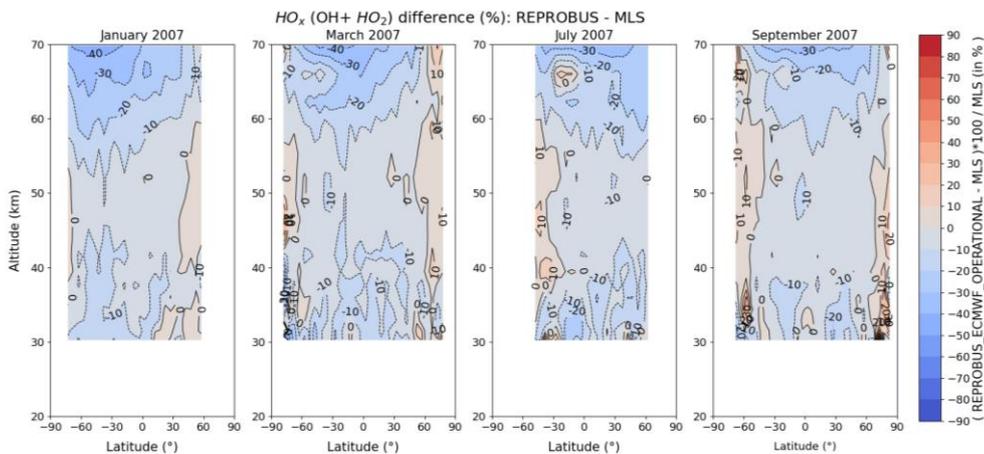


Figure 6.3. Différence (%) entre le rapport de mélange de HO_x calculé par REPROBUS et observé par MLS. La différence est calculée comme $(REPROBUS - MLS) / MLS \times 100$. De gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007 pendant la journée ($SZA < 75^\circ$).

Pour les quatre mois sélectionnés, REPROBUS sous-estime généralement les HO_x. La différence est inférieure à 10 % dans la stratosphère et la basse mésosphère jusqu'à 60 km. Une plus grande différence d'environ 30 % à 40 % est observée vers le sommet du modèle à 70 km. Cette sous-estimation des HO_x calculés par REPROBUS peut avoir de multiples causes, les plus évidentes étant des taux de réaction ou des températures incorrects. Cependant, ces résultats ne révèlent pas de défaut majeur quant à la quantité totale de HO_x dans toute la stratosphère et la basse mésosphère, même si des imperfections notables subsistent dans la haute mésosphère. Le point clé ici est que la sous-estimation la plus importante de O₃ par REPROBUS, observée autour de 60 km dans le Chapitre 5, ne coïncide pas avec une surestimation des radicaux HO_x. Au contraire, le rapport de mélange de HO_x calculé par le modèle dans cette gamme d'altitude est légèrement sous-estimé de -10% en moyenne annuelle. On peut donc conclure que le déficit d'ozone mésosphérique dans REPROBUS n'est pas attribuable à une surestimation des radicaux HO_x pris dans leur ensemble.

Une cause possible des disparités entre REPROBUS et les observations d'ozone (et donc d'airglow) peut être liée aux incertitudes sur les taux de réaction chimique mesurés en laboratoire. La sensibilité des résultats du modèle à ces incertitudes peut être explorée en faisant varier ces vitesses de réaction afin d'optimiser l'accord avec les observations.

Pour une réaction bimoléculaire, la constante cinétique de réaction $k(T)$ peut être décrite par l'expression d'Arrhenius :

$$k(T) = A \exp(-E/RT)$$

où :

- $k(T)$ est le coefficient de vitesse de réaction à la température T .
- A est le facteur pré-exponentiel (également appelé facteur de fréquence), qui représente la fréquence des collisions entre les molécules réactives.
- E est l'énergie d'activation de la réaction.
- R est la constante universelle des gaz (environ 8,314 J/mol·K).
- T est la température absolue en Kelvin.

Les paramètres cinétiques A et E/R sont issus des recueils de compilation des données cinétiques et photochimiques tel que celui du JPL (Burkholder et al., 2019). Ce dernier collecte les données expérimentales provenant de diverses sources et laboratoires, en

sélectionnant soigneusement les ensembles de données les plus fiables et représentatifs. Les recommandations pour les paramètres cinétiques, tels que la constante de vitesse à 298 K ($k(298\text{ K})$), l'énergie d'activation E/R , et le facteur pré-exponentiel A sont généralement déterminées à partir de la moyenne des valeurs provenant des différentes études et par ajustement des données expérimentales à l'équation d'Arrhenius.

Parallèlement, l'incertitude pour chaque constante cinétique est recommandée. L'incertitude estimée tient compte des techniques utilisées, des difficultés expérimentales et des erreurs systématiques potentielles. En général, l'incertitude est symétrique. Cela signifie que la constante de vitesse réelle peut être supérieure ou inférieure à la valeur recommandée d'un facteur $f(T)$. L'incertitude estimée du coefficient de vitesse est donnée généralement par l'expression suivante :

$$f(t) = f(298\text{ K}) \exp \left| g \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right|$$

où $f(298\text{ K})$ est le facteur d'incertitude à 298 K (par exemple $f(298\text{ K}) = 1.10$ pour une incertitude de 10 %) et g un paramètre sans dimension qui décrit la variation estimée de l'incertitude avec la température.

Pour analyser l'impact de l'incertitude des constantes cinétiques sur la simulation de l'ozone par REPROBUS, nous avons sélectionné en priorité les trois réactions clé de la chimie des HO_x dans la haute stratosphère et mésosphère. Dans le Tableau 3, les réactions (R7) et (R8) représentent les processus de perte de O_x par les radicaux hydrogénés. La réaction (R11) est quant à elle la principale réaction de perte des HO_x .

Les incertitudes recommandées sur les valeurs de ces constantes cinétiques recommandées sont généralement fonction de la température, et donc de l'altitude. Elles sont tracées en Figure 6.4. Nous notons que les réactions $\text{OH} + \text{O}$ et $\text{OH} + \text{HO}_2$ présentent des incertitudes identiques sur leurs constantes cinétiques, comprises entre 15 et 25 % de la valeur recommandée dans toute l'atmosphère moyenne. Pour la réaction $\text{O} + \text{HO}_2$, l'incertitude se situe entre 5 et 15 %.

Tableau 3. Les différentes réactions sélectionnées et leurs paramètres cinétiques. A est le facteur pré-exponentiel. E/R valeur du rapport entre E l'énergie d'activation de la réaction et R la constante universelle des gaz. $k(298\text{ K})$ est la constante cinétique de réaction à 298 K. $f(298\text{ K})$ est le facteur d'incertitude à 298 K. Le paramètre sans dimension g décrit la variation de l'incertitude avec la température.

No	Réactions	A	E/R	$k(298)$	$f(298)$	g
R7	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	1.8×10^{-11}	-180	3.3×10^{-11}	1.15	50
R8	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	3.0×10^{-11}	-200	5.9×10^{-11}	1.05	50
R11	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	4.8×10^{-11}	-250	1.1×10^{-11}	1.15	50

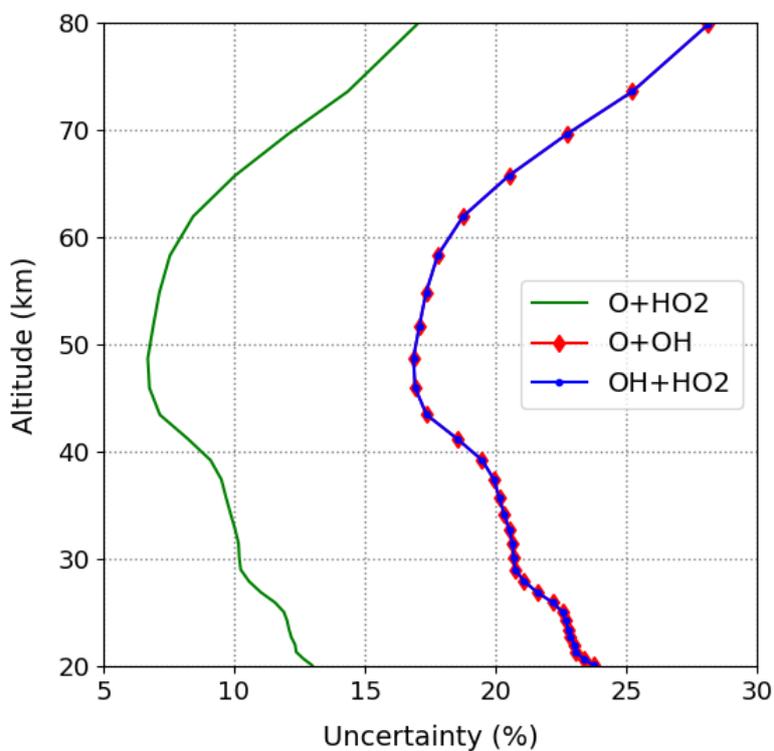


Figure 6.4. Incertitude (%) en fonction de l'altitude sur les constantes cinétiques des réactions $\text{O} + \text{HO}_2$ (vert), $\text{O} + \text{OH}$ (rouge), et $\text{OH} + \text{HO}_2$ (bleu).

Pour ces réactions sélectionnées, nous allons diminuer ou augmenter leur constante cinétique dans les limites recommandées de leur incertitude, afin d'évaluer leur impact sur le calcul de l'ozone dans le modèle.

- *Diminution des taux de réaction de $O + OH$ et $O + HO_2$*

Dans un premier temps, dans le but de réduire le déficit d'ozone dans REPROBUS, on se propose de diminuer les constantes cinétiques des (R7) et (R8), principales réactions de perte des O_x dans la mésosphère et haute stratosphère. Dans cet exercice, les constantes cinétiques sont fixées à leur limite basse autorisée par l'incertitude publiée par le JPL (Burkholder et al., 2019). Cette étude a été réalisée avec la version 1D (selon la verticale) de REPROBUS. Les états initiaux sont extraits d'une simulation 3D de REPROBUS pour une date et une position donnée. Il s'agit ici du 16 mars 2007 à 13 UT à 30°N et 8°E avec un angle zénithal solaire initial de 37.4°.

En Figure 6.5, on constate que ce changement a peu d'impact sur la quantité totale de HO_x . L'accord avec MLS demeure satisfaisant dans la plupart de l'atmosphère moyenne, il n'est que légèrement amélioré au-dessus de 65 km. Ce résultat s'explique par le fait que les réactions $O + OH$ et $O + HO_2$ ne constituent que des processus d'échange entre les radicaux hydrogénés, et non de perte ou de production nette de HO_x .

La réduction de la vitesse des réactions (R7) et (R8) n'a aucun impact sur l'ozone calculé par le modèle dans la basse et moyenne stratosphère (Figure 6.6). Dans la haute stratosphère et la mésosphère, le déficit d'ozone dans le modèle est réduit. Il passe d'environ -30 % à -25 % vers 60 km, et est totalement résorbé à 70 km. Ceci est un résultat direct de la moindre efficacité des cycles de destruction de l'ozone par les radicaux HO_x , qui est déterminée par la vitesse des réactions $O + OH$ et $O + HO_2$. Toutefois, le déficit d'ozone dans le modèle demeure important, et n'est que marginalement réduit en dépit d'une réduction maximale des vitesses de destruction des O_x par les radicaux hydrogénés.

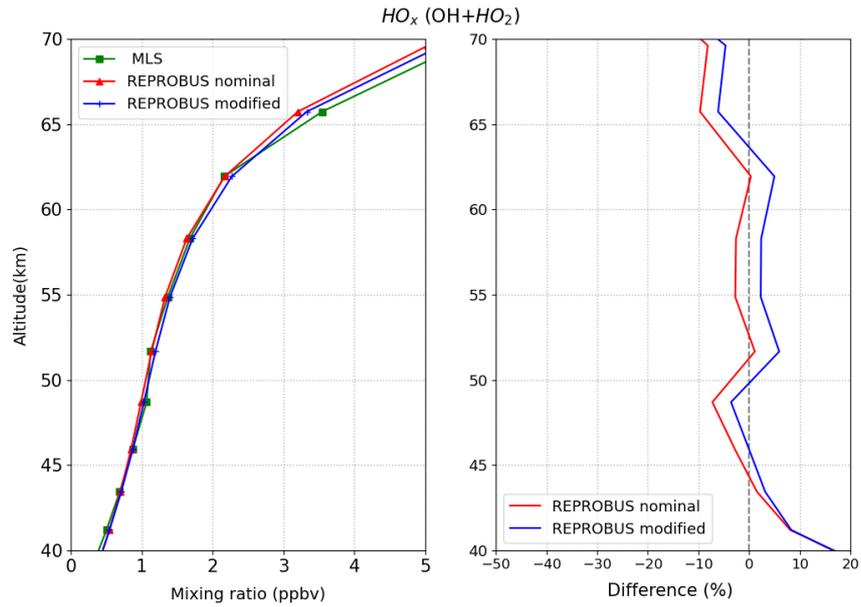


Figure 6.5. Impact sur les HO_x de la diminution des constantes cinétiques des réactions $O + OH$ et $O + HO_2$. (Gauche) Profils de HO_x calculés par le modèle et observé par MLS. (Droite) Différence relative des profils calculés par le modèle par rapport à MLS. Date : 16 mars 2007 à 13 UT avec latitude = $30^\circ N$ et $sza = 37.4^\circ$.

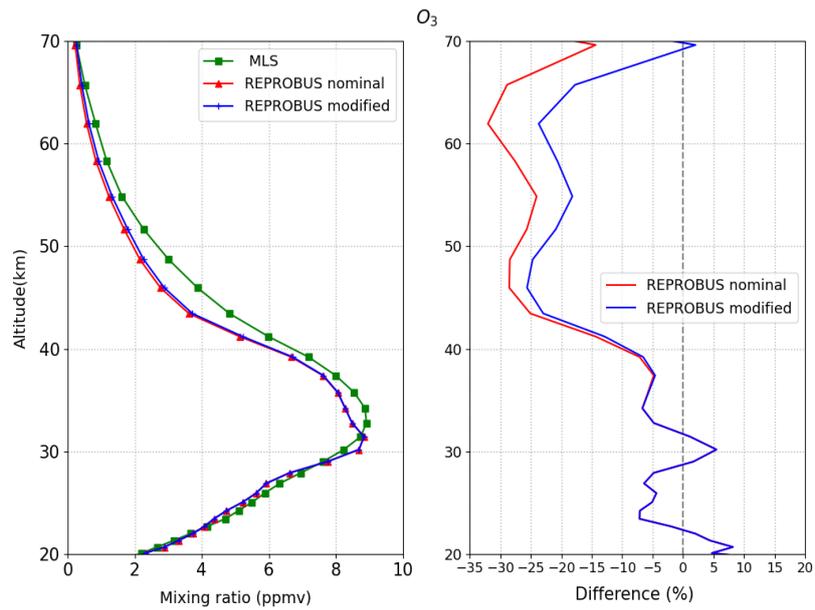


Figure 6.6. Impact sur l'ozone de la diminution des constantes cinétique des réactions $O + OH$ et $O + HO_2$. (Gauche) Profils d'ozone calculés par le modèle et observés par MLS. (Droite) Différence relative des profils calculés par le modèle par rapport à MLS. Date : 16 mars 2007 à 13 UT avec latitude = $30^\circ N$ et $sza = 37.4^\circ$.

- *Augmentation du taux de réaction de OH + HO₂*

Nous pouvons également intervenir sur la constante cinétique de la principale réaction de perte des HO_x, à savoir la réaction (R11). L'augmentation de la constante cinétique de cette réaction, dans les limites de l'incertitude recommandée, permet de réduire la quantité de HO_x disponible pour détruire les Ox. En Figure 6.7, comme attendu, nous observons une diminution des HO_x dans le modèle, mais celle-ci dégrade le bon accord général avec MLS qui était obtenu avec la version nominale du modèle.

Concernant l'ozone, en Figure 6.8, ce changement n'a aucun impact dans la basse et moyenne stratosphère. Dans la haute stratosphère et la mésosphère, le déficit d'ozone dans le modèle est réduit mais de façon marginale, passant d'environ -25 % à -20 % à 55 km. Le ralentissement de la principale réaction de perte des HO_x, dans les limites autorisées par l'incertitude recommandée, n'est donc pas à lui seul suffisant pour améliorer les résultats du modèle de façon significative.

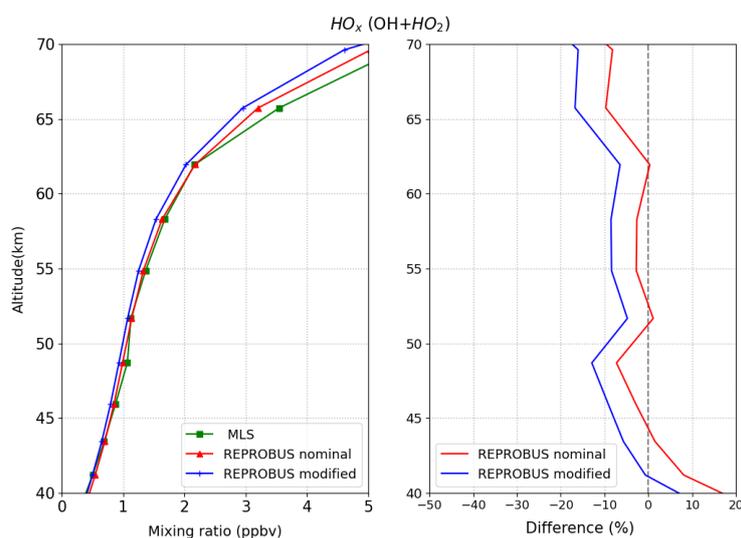


Figure 6.7 Impact sur les HO_x de la diminution de la constante cinétique de la réaction OH + HO₂. (Gauche) Profils de HO_x calculés par le modèle et observé par MLS. (Droite) Différence relative des profils de HO_x calculés par le modèle par rapport à MLS. Date : 16 mars 2007 à 13 UT avec latitude = 30°N et $sza = 37.4^\circ$.

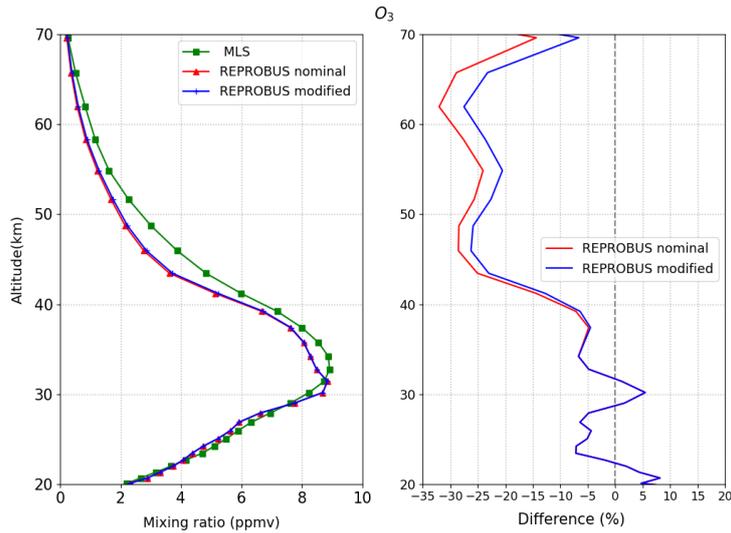


Figure 6.8 Impact sur l'ozone de la diminution des constantes cinétiques des réactions $OH + HO_2$. (Gauche) Profils d'ozone calculés par le modèle et observé par MLS. (Droite) Différence relative des profils calculés par le modèle par rapport à MLS. Date : 16 mars 2007 à 13 UT avec latitude = $30^\circ N$ et $sza = 37.4^\circ$.

- **Diminution des taux de réaction de $O + OH$ et $O + HO_2$ et augmentation du taux de réaction de $OH + HO_2$**

Nous cumulons ici les deux expériences précédentes, en diminuant la vitesse des réactions $O + OH$ et $O + HO_2$, et en augmentant simultanément la vitesse de la réaction $OH + HO_2$. L'objectif est donc de réduire à la fois l'efficacité des HO_x à détruire l'ozone, ainsi que la quantité totale de HO_x .

Nous notons en Figure 6.9 que l'impact sur l'ozone est plus important que pour les scénarios précédents. A 55 km par exemple, le déficit initial d'ozone de -25% est réduit à -15%. Néanmoins, dans toute la haute stratosphère et la basse mésosphère, la sous-estimation de l'ozone par le modèle est encore loin d'être éliminée (-17% en moyenne), en dépit de modifications des vitesses de réactions qui peuvent être considérées comme extrêmes car ajustées dans la direction favorable et avec l'amplitude maximale autorisée par les incertitudes publiées. On pourrait envisager de modifier les constantes cinétiques de ces réactions au-delà de leurs incertitudes recommandées, comme dans certaines études antérieures (i.e., Canty et al, 2006 ; Siskind et al., 2013). Leurs résultats ne furent cependant pas plus concluants que les nôtres. En conclusion, dans l'état actuel des données de laboratoire, modifier les constantes cinétiques dans l'intervalle estimé de leur incertitude n'apparaît pas comme une piste

prometteuse pour éliminer le déficit d’ozone présent dans les modèles photochimiques de la haute stratosphère et basse mésosphère.

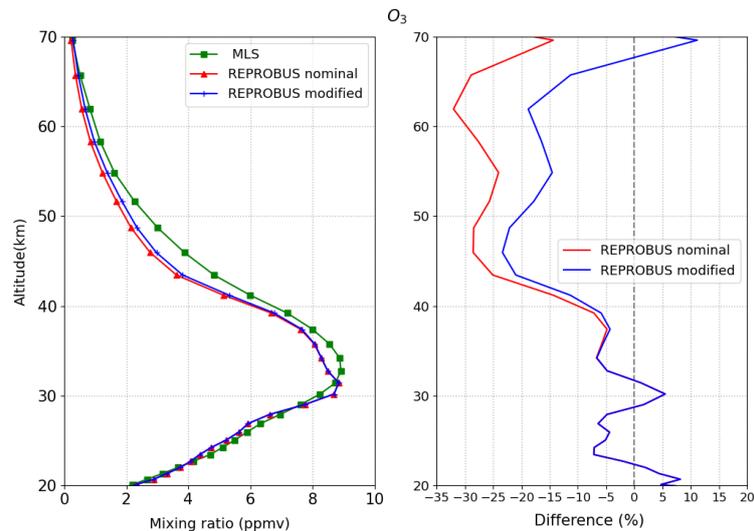


Figure 6.9. Impact sur l’ozone de la diminution des constantes cinétiques des réactions $O + OH$ et $O + HO_2$ et de l’augmentation simultanée de $OH + HO_2$. (Gauche) Profils d’ozone calculés par le modèle et observé par MLS. (Droite) Différence relative des profils calculés par le modèle par rapport à MLS. Date: 16 mars 2007 à 13 UT avec latitude = $30^\circ N$ et $sza = 37.4^\circ$.

6.2 Forçage du modèle par les profils d’ozone et de vapeur d’eau observés.

Dans cette partie, nous étudions la sensibilité de REPROBUS à son initialisation, en forçant le modèle avec les profils d’ozone et de vapeur d’eau observés par MLS. L’objectif est de contraindre l’état initial du modèle avec une distribution d’espèces chimiques au plus proche possible de la réalité, et d’évaluer son impact sur le déficit d’ozone mésosphérique.

Comme pour la section précédente, cette étude a été réalisée avec la version 1D de REPROBUS. Les états initiaux sont extraits des données MLS et d’une simulation 3D du modèle pour le 15 mars 2007 à 13 UT à $30^\circ N$ et $8^\circ E$ avec un angle zénithal solaire initial de 37.7° . Nous intégrons ensuite deux simulations de 24h du modèle 1D : l’une intégralement initialisée par un run 3D de REPROBUS (simulation nominale), l’autre pour laquelle le profil initial d’ozone ou de H_2O est remplacé par la mesure MLS.

Initialisation avec le profil d'ozone observé par MLS

A l'état initial, le profil de O₃ mesuré par MLS, celui du modèle nominal et leur différence relative sont présentés dans la Figure 6.10. On observe un accord satisfaisant entre les rapports de mélange de O₃ calculés par le modèle et ceux mesurés par MLS dans la basse et moyenne stratosphère. En revanche, le déficit d'ozone dans le modèle est clairement visible dans la haute stratosphère et la mésosphère. Lorsque le modèle est contraint par le profil de O₃ observé par MLS, la Figure 6.11 montre que 24h plus tard, le profil de O₃ calculé par le modèle concorde exactement avec le profil initial issu de MLS dans la basse et moyenne stratosphère. Dans la haute stratosphère et mésosphère, où la durée de vie de l'ozone est courte, l'ozone retourne rapidement à sa valeur d'équilibre. Au bout de 24h, le profil d'ozone calculé par la simulation initialisée par l'ozone MLS est identique à celui de la simulation nominale, et montre le même déficit au-dessus de 40 km. La chimie de la mésosphère est donc insensible à la seule initialisation de l'ozone, et la raison du déficit d'ozone dans REPROBUS doit être recherchée ailleurs.

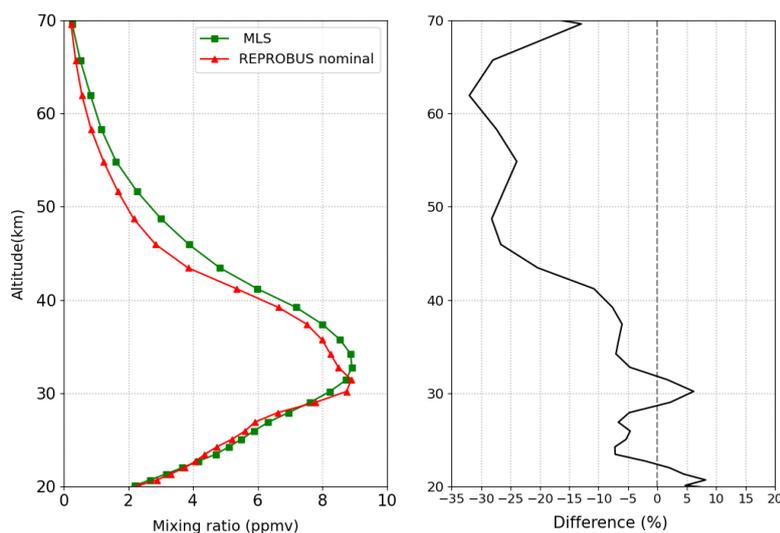


Figure 6.10. (Gauche) Profils initiaux de O₃ (ppmv) issu de la version nominale de REPROBUS et mesuré par MLS. (Droite) Différence relative (%) entre les profils initiaux. La différence est calculée comme suit : $(REPROBUS-MLS) \times 100 / MLS$. Ces données sont obtenues pour la date du 15 mars 2007 à 30°N et 8°E avec un angle zénithal solaire de 37°.

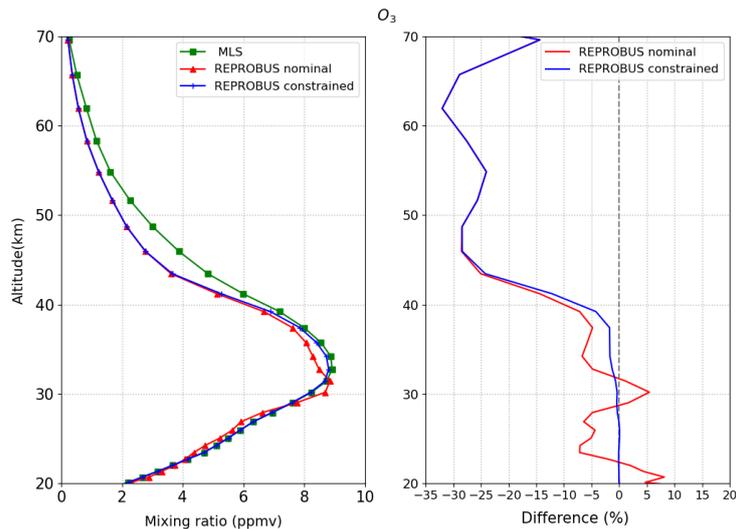


Figure 6.11. (Gauche) Profils de O_3 (ppmv) calculés par REPROBUS après 24h dans sa version nominale (courbe rouge) et lorsqu'il est initialisé par le profil de O_3 mesuré par MLS (courbe bleue). La courbe verte représente la mesure MLS. (Droite) Différence relative (%) entre REPROBUS et MLS après 24h pour les deux simulations. La différence est calculée comme suit : $(\text{REPROBUS nominale} - \text{REPROBUS contrainte}) \times 100 / \text{REPROBUS nominale}$. Ces données sont obtenues pour la date du 16 mars 2007 à $30^\circ N$ et $8^\circ E$ avec un angle zénithal solaire de 37° .

Initialisation du modèle avec le profil de vapeur d'eau mesuré par MLS

Nous nous tournons à présent vers l'impact de la distribution initiale de H_2O sur les résultats de REPROBUS. La vapeur d'eau étant la principale source des radicaux hydrogénés HO_x , une surestimation de H_2O pourrait être l'une des causes du déficit d'ozone dans le modèle. Comme pour l'exercice précédent concernant l'ozone, nous avons réalisé deux simulations 1D de REPROBUS, l'une dont la vapeur d'eau est initialisée par un run 3D, l'autre par un profil MLS.

La Figure 6.12 compare les deux profils initiaux de H_2O . On observe un bon accord général entre les rapports de mélange de H_2O calculés par le modèle et ceux mesurés par MLS. En particulier, le gradient vertical de H_2O , dû à l'oxydation du méthane, est bien reproduit par REPROBUS. Cependant, un écart notable est présent dans la mésosphère, où le modèle surestime H_2O avec un biais maximum de +25% vers 65 km.

L'impact du forçage du profil de H_2O par MLS sur la quantité calculée de HO_x est présenté en Figure 6.13. L'accord entre le profil de HO_x de la simulation nominale de REPROBUS et MLS est très bon (<10%) jusqu'à 62 km. Lorsque le profil de H_2O est contraint par MLS, le rapport

de mélange de HO_X diminue à partir de 65 km. Ce résultat est causé par la diminution de H₂O, entraînant une moindre production de HO_X. En termes de HO_X, l'accord avec MLS est néanmoins dégradé : on observe un quasi-doublement de la sous-estimation des HO_X de la part de REPROBUS, qui atteint presque -20% à 65 km. Le fait que MLS observe dans le même temps moins de H₂O et plus de HO_X que le modèle suggère soit une production de HO_X beaucoup plus efficace que prévue par la théorie, soit un problème de biais instrumental dans l'une ou l'autre des mesures. La première hypothèse ne peut être une explication viable pour le déficit d'ozone dans REPROBUS, car elle implique une diminution supplémentaire de l'ozone mésosphérique et non une augmentation. La seconde réclame une analyse approfondie des données MLS de vapeur d'eau et de HO_X, qui dépasse le cadre de la présente thèse mais en constitue l'une des perspectives possibles.

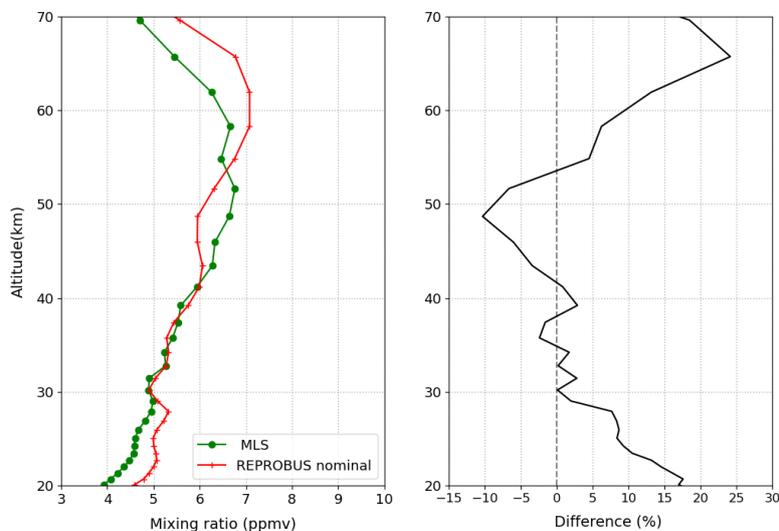


Figure 6.12. (Gauche) Profils initiaux de H₂O (ppmv) issu de la version nominale de REPROBUS et mesuré par MLS. (Droite) Différence relative (%) entre les profils initiaux. La différence est calculée comme suit : $(REPROBUS-MLS) \times 100 / MLS$. Ces données sont obtenues pour la date du 15 mars 2007 à 30°N et 8°E avec un angle zénithal solaire de 37°.

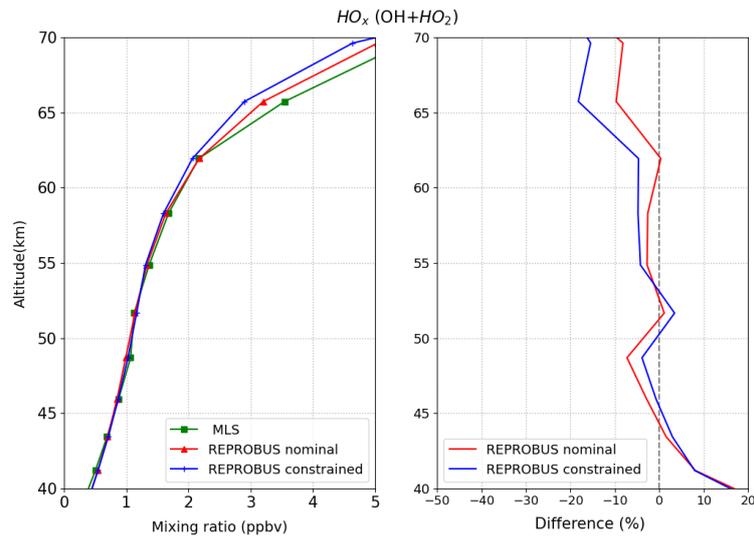


Figure 6.13. (Gauche) Profils de HO_x (OH + HO₂, en ppbv) calculés par REPROBUS après 24h dans sa version nominale (courbe rouge) et lorsqu'il est initialisé par le profil de H₂O mesuré par MLS (courbe bleue). La courbe verte représente la mesure MLS. (Droite) Différence relative (%) des profils entre REPROBUS et MLS après 24h pour les deux simulations. La différence est calculée comme suit : (REPROBUS nominale - REPROBUS contrainte) x100 /REPROBUS nominale. Ces données sont obtenues pour la date du 16 mars 2007 à 30°N et 8°E avec un angle zénithal solaire de 37°.

L'impact sur l'ozone de l'initialisation par le profil MLS de H₂O est illustré en Figure 6.14. Du fait de la diminution des HO_x dans la mésosphère, la quantité d'ozone calculée augmente d'environ 5% au-dessus de 60 km. L'accord avec MLS est donc amélioré mais seulement de façon marginale, le déficit d'ozone mésosphérique dans REPROBUS demeurant de l'ordre de -25% autour de 60 km.

Le forçage de REPROBUS par le profil observé de H₂O a donc un léger impact positif sur le profil d'ozone modélisé, mais qui reste largement insuffisant pour combler le déficit d'ozone noté dans la mésosphère. Ce résultat est en accord avec l'étude de Khosravi et al. (1998), limitée à la moyenne et haute stratosphère, qui n'ont pas observé de correction appréciable du déficit d'ozone dans leur modèle lorsque celui-ci était forcé par la vapeur d'eau de l'instrument spatial HALOE. En conclusion, nous écartons une représentation incorrecte de la vapeur d'eau dans REPROBUS comme cause majeure du déficit d'ozone identifié dans la haute stratosphère et mésosphère.

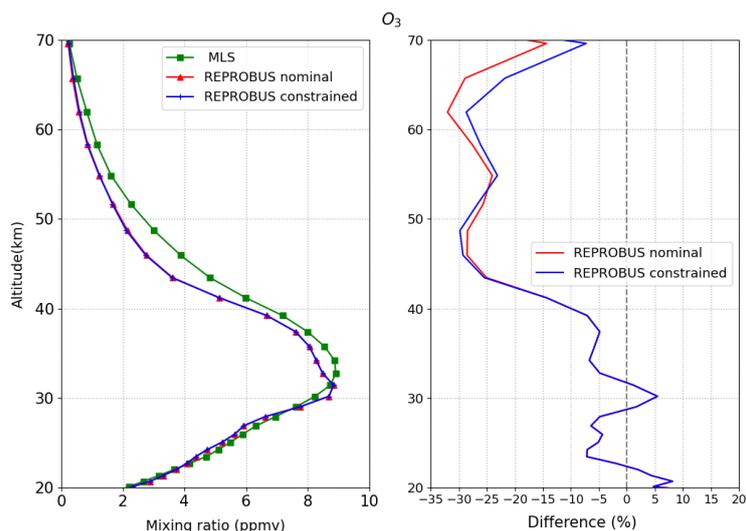


Figure 6.14. (Gauche) Profils de O_3 (ppmv) calculés par REPROBUS après 24h dans sa version nominale (courbe rouge) et lorsqu'il est initialisé par le profil de H_2O mesuré par MLS (courbe bleue). La courbe verte représente la mesure MLS. (Droite) Différence relative (%) des profils entre REPROBUS et MLS après 24h pour les deux simulations. La différence est calculée comme suit : $(REPROBUS\ nominale - REPROBUS\ contrainte) \times 100 / REPROBUS\ nominale$. Ces données sont obtenues pour la date du 16 mars 2007 à $30^\circ N$ et $8^\circ E$ avec un angle zénithal solaire de 37° .

6.3 Améliorations des processus de photodissociation

Dans la poursuite de notre objectif de réduire le déficit d'ozone dans REPROBUS, nous explorons à présent le calcul des photodissociations. Nous avons ainsi procédé à deux améliorations notables dans le modèle : l'amélioration de la résolution spectrale des calculs de photodissociation dans la région de la raie Lyman alpha, et la production d'atomes excités $O(^1D)$ lors la photodissociation de O_2 dans le continuum de Shumann-Runge. L'impact de ces deux modifications sur l'ozone calculé par REPROBUS est présenté ci-dessous.

Amélioration de la résolution spectrale dans la région de la raie Lyman alpha

La raie Lyman alpha, émise par l'hydrogène solaire et centrée à 121.6 nm, est une raie très intense qui contient plus d'énergie que toutes les longueurs d'ondes inférieures à 200 nm dans le spectre solaire, malgré sa largeur spectrale très étroite (Figure 6.15). Dans l'atmosphère de la Terre, la raie Lyman alpha n'est absorbée de façon significative que par O_2 . Par coïncidence, la section efficace d'absorption de O_2 présente un étroit minimum à la même longueur d'onde que la raie Lyman alpha : il existe donc une "fenêtre atmosphérique" pour le rayonnement solaire à 121.6 nm, lui permettant de pénétrer profondément dans la mésosphère et de

photodissocier des espèces telles que H₂O. La photodissociation de H₂O étant une source de HO_x, eux-mêmes destructeurs d’ozone, il existe un lien assez direct entre la description de la raie Lyman alpha dans un modèle et la quantité d’ozone calculée par ce même modèle dans la thermosphère et mésosphère.

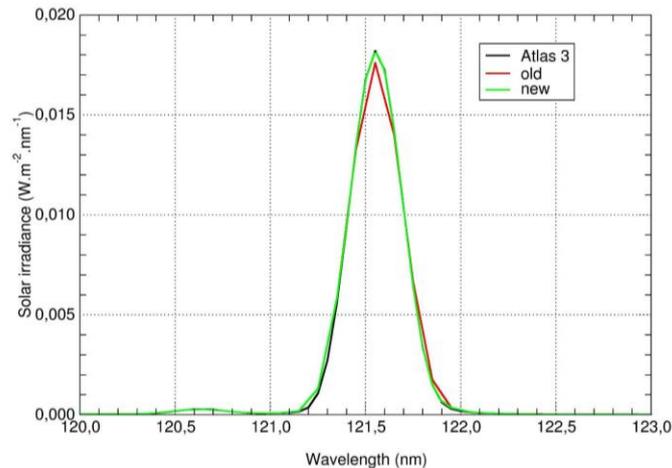


Figure 6.15. Flux solaire ($W.m^{-2}.nm^{-1}$) mesuré dans la région de la raie Lyman-alpha (Atlas 3, Thuillier et al., 2004) et pris en compte dans REPROBUS avant (old) et après (new) l’augmentation de la résolution spectrale.

Pour une description optimale de la pénétration de la raie Lyman alpha, et de son impact sur la photodissociation de H₂O, nous avons multiplié par 20 la résolution spectrale des calculs entre 121,4 et 121,9 nm. La largeur de bande du module de photodissociation passe ainsi de 0,2 nm à 0,01 nm. Comme on peut le voir en Figure 6.15, la forme de la raie Lyman alpha désormais adoptée dans REPROBUS coïncide exactement avec le spectre proposé par Thuillier et al. (2004). L’amélioration reste cependant modérée du fait de la résolution originale de 0,1 nm du spectre d’entrée. L’impact de l’augmentation de la résolution spectrale sur la section efficace de O₂ est nettement plus marqué (Figure 6.16) : le fond du minimum d’absorption à 121,6 nm, mesuré à haute résolution par Lacoursière et al. (1999), est désormais beaucoup mieux résolu par REPROBUS et près de 30% inférieur à la version antérieure du modèle.

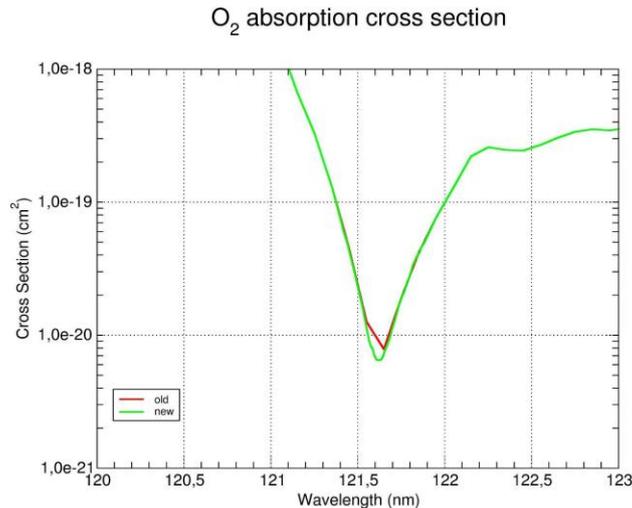


Figure 6.16. Section efficace d'absorption (cm^2) de l'oxygène moléculaire O_2 dans la région de la raie Lyman alpha. Les courbes rouge (old) et verte (new) représentent respectivement la section efficace de O_2 prise en compte dans REPROBUS avant et après l'augmentation de la résolution spectrale. Les données originales de section efficaces sont d'après Lacoursière et al. (1999).

L'impact de l'augmentation de la résolution spectrale sur le taux de photodissociation de O_2 est montré en Figure 6.17. L'écart avec la version précédente à basse résolution ne se manifeste qu'au-delà de 65 km, et est généralement inférieur à 1 %. Ce résultat s'explique par la faible contribution de la seule raie Lyman alpha à la photodissociation de O_2 , qui intervient elle sur tout le spectre jusqu'à 242 nm.

La Figure 6.18 illustre l'impact de l'amélioration de la résolution de la raie Lyman alpha sur la photodissociation de H_2O . Il est beaucoup plus important que pour O_2 . En effet, H_2O est à toutes les longueurs d'onde relativement bien protégé du rayonnement UV par O_2 , sauf dans la fenêtre à 121.6 nm. Le poids de la raie Lyman alpha dans la photodissociation de H_2O est donc important, et une faible modification de l'opacité UV dans cette région peut avoir un impact significatif. La photodissociation de H_2O augmente dans la haute mésosphère (60-80 km), avec un maximum de +15 % vers 72 km. Ce résultat s'explique logiquement par la plus faible section efficace de O_2 à 121.6 nm (Figure 6.16), conduisant à une plus forte pénétration du rayonnement solaire et donc à une plus forte photodissociation.

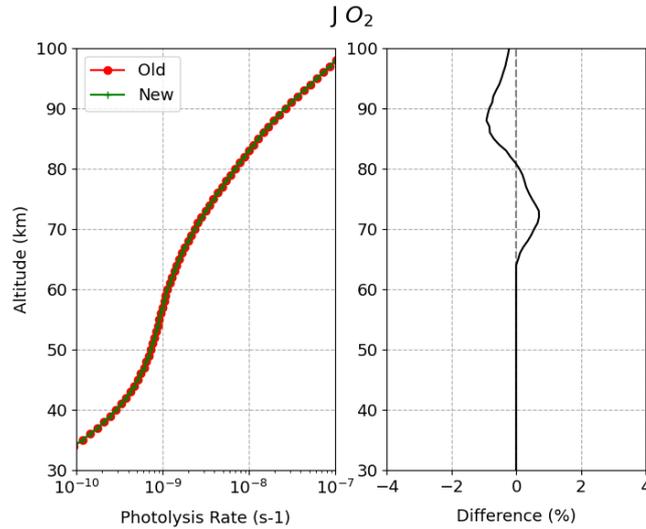


Figure 6.17. A gauche : taux de photolyse (s^{-1}) de O_2 , avant (old) et après (new) l'augmentation de la résolution spectrale dans la région de Lyman alpha. A droite : différence (%) entre les deux calculs. L'angle zénithal est de 45° et la colonne d'ozone de 300 DU.

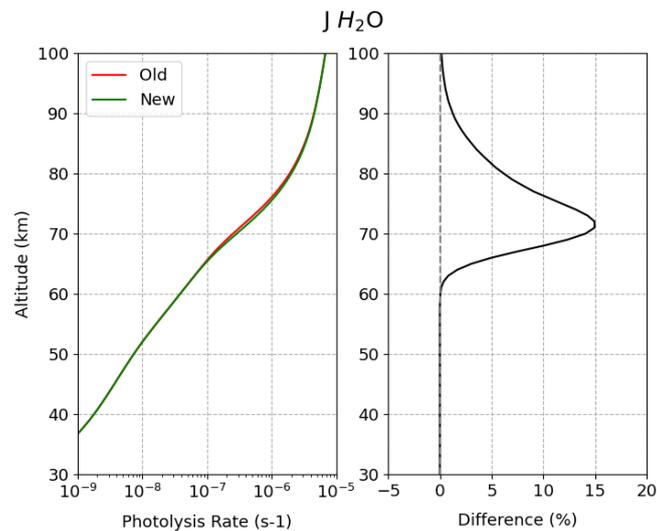


Figure 6.18. (Gauche) : taux de photolyse (s^{-1}) de H_2O , avant (old) et après (new) l'augmentation de la résolution spectrale dans la région de Lyman alpha. (Droite) : différence (%) entre les deux calculs. L'angle zénithal est de 45° et la colonne d'ozone de 300 DU.

L'impact de la plus forte photodissociation de H_2O sur la quantité totale de HO_x ($H + OH + HO_2$) calculée par la version 1D de REPROBUS est illustré en Figure 6.19. Celle-ci augmente mais seulement de façon modeste avec une différence d'environ +2.5 % à 70 km et au-delà par rapport à la version à basse résolution spectrale de REPROBUS. Cela s'explique par le rôle mineur de la photodissociation de H_2O dans la production de HO_x dans la mésosphère, dont les termes dominants sont l'oxydation de H_2O et CH_4 par $O(^1D)$.

Néanmoins, du fait de l'augmentation de la concentration des HO_x, l'ozone diminue dans la mésosphère sous l'effet des cycles de destruction catalysés par l'hydrogène (Figure 6.20). La différence maximale d'ozone est de -5 % à 70 km par rapport à la version à basse résolution spectrale de REPROBUS.

En conclusion, une meilleure résolution des calculs de photodissociation dans la région de Lyman alpha est une indéniable amélioration de REPROBUS qui sera conservée dans le reste de cette thèse. Cependant, elle ne conduit pas à une augmentation de l'ozone mais au contraire à une diminution (modeste) de l'ozone dans la haute mésosphère. Cette piste pour corriger le déficit d'ozone dans REPROBUS peut donc être écartée.

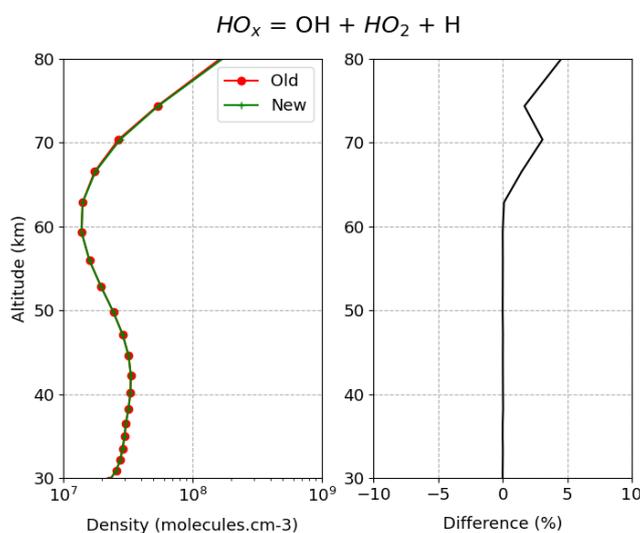


Figure 6.19. (Gauche) : concentration (molecule.cm⁻³) de HO_x (H + OH + HO₂) avant (old) et après (new) l'augmentation de la résolution spectrale dans la région de Lyman alpha. (Droite) : différence (%) entre les deux calculs. L'angle zénithal est de 45° et la colonne d'ozone de 300 DU.

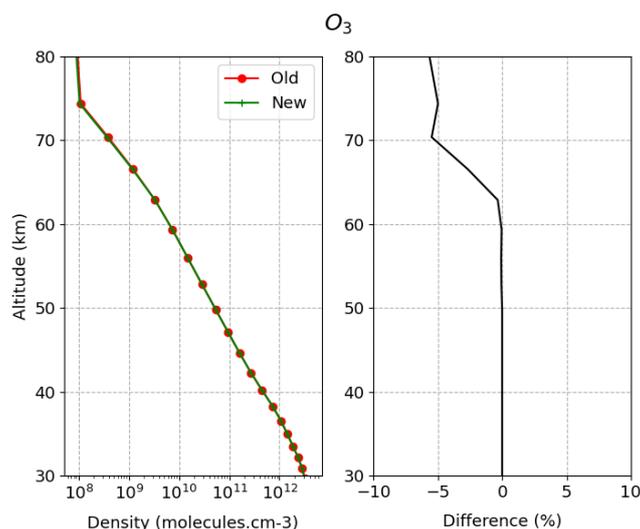


Figure 6.20. (Gauche) : concentration (molecule.cm⁻³) de O₃ avant (old) et après (new) l'augmentation de la résolution spectrale dans la région de Lyman alpha. (Droite) : différence (%) entre les deux calculs. L'angle zénithal est de 45° et la colonne d'ozone de 300 DU.

Production de O(¹D) par photodissociation de O₂

Dans la thermosphère et mésosphère, sous l'action des longueurs d'ondes inférieures à 175.9 nm, la molécule d'oxygène se photodissocie pour produire deux atomes d'oxygène dont l'un est dans son état excité O(¹D) :



Cette source additionnelle de O(¹D), notée JO₂* en Figure 4.3, était négligée dans la version nominale du modèle du fait de sa faible contribution supposée à l'émission de O₂(¹Δ), d'après Wiensz (2005). Nous avons néanmoins décidé de l'intégrer au modèle et d'évaluer son impact sur nos résultats.

La Figure 6.21 compare les profils de O(¹D) calculés par la version 1D de REPROBUS avant et après l'intégration de JO₂*. La différence n'est visible qu'à partir de 70 km et atteint +8 % au sommet du modèle à 80 km. L'impact sur l'ozone est négligeable (Figure 6.22) mais le surplus de O(¹D) se traduit par une augmentation de +1 % de O₂(¹Δ) à 80 km (Figure 6.23). Cet effet résulte de la source indirecte de O₂(¹Δ) via O(¹D) et O₂(Σ), décrite dans le Chapitre 4. Il est en bon accord quantitatif avec les calculs de Wiensz (2005).

En conclusion, nous avons implémenté dans REPROBUS la production de $O(^1D)$ par photolyse de O_2 aux longueurs d'ondes inférieures à 175 nm. Ce processus augmente $O_2(^1\Delta)$ de +1 % à 80 km mais ne corrige en rien le déficit d'ozone identifié dans le Chapitre 5.

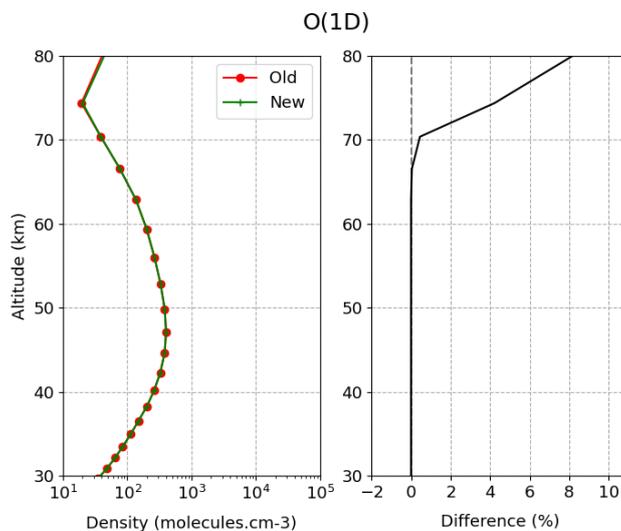


Figure 6.21. (Gauche) : concentration (molecule. cm^{-3}) de $O(^1D)$ avant (old) et après (new) l'ajout de JO_2^* . (Droite) : différence (%) entre les deux calculs. L'angle zénithal est de 45° et la colonne d'ozone de 300 DU.

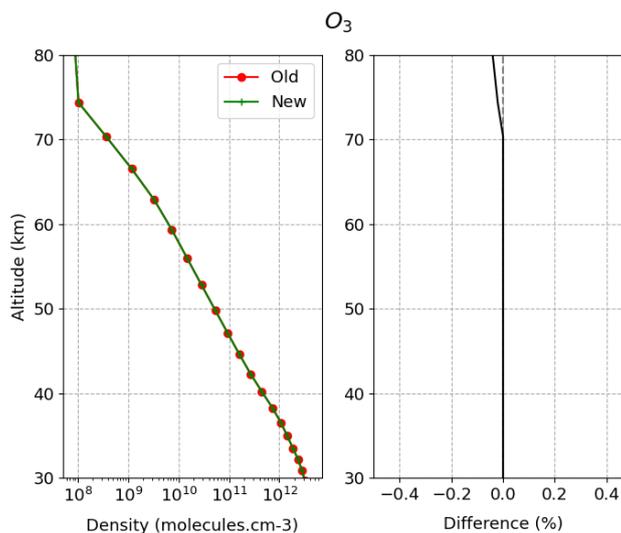


Figure 6.22. (Gauche) : concentration (molecule. cm^{-3}) de O_3 avant (old) et après (new) l'ajout de JO_2^* . (Droite) : différence (%) entre les deux calculs. L'angle zénithal est de 45° et la colonne d'ozone de 300 DU.

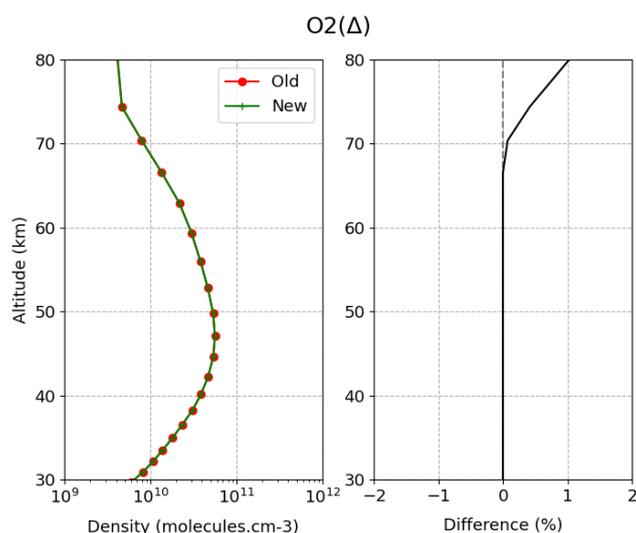


Figure 6.23. (Gauche) : concentration (molecules.cm⁻³) de O₂(¹Δ) avant (old) et après (new) l'ajout de JO₂*. (Droite) : différence (%) entre les deux calculs. L'angle zénithal est de 45° et la colonne d'ozone de 300 DU.

6.4 Impact de la température

Nous nous tournons à présent vers l'étude de la sensibilité de nos résultats à la température. En effet, dans leur étude du problème du déficit d'ozone, Khosravi et al. (1998) ont identifié que le manque d'ozone dans leurs simulations pouvait être significativement réduit en utilisant des données de température en meilleure concordance avec les observations. Cependant, leur étude était limitée à la haute stratosphère (37-50 km) et n'a pas examiné la mésosphère.

Dans la simulation nominale, les températures utilisées pour piloter la chimie de REPROBUS sont issues de la version des analyses ECMWF qui était opérationnelle en 2007. Ces analyses ont été produites par les cycles Cy31r2, Cy32r2 et Cy32r3 du modèle IFS de l'ECMWF. En comparaison avec les mesures de température de MLS (Schwartz et al., 2008), les moyennes zonales des analyses ECMWF pour les quatre mois sélectionnés de 2007 montrent un bon accord dans la stratosphère jusqu'à environ 50 km (Figure 6.24). Cependant, au-dessus de cette altitude, les températures ECMWF sont significativement plus élevées que les températures MLS avec un biais chaud d'environ 10 à 15 K dans la mésosphère. Ce résultat est conforme à l'étude de validation de Schwartz et al. (2008), qui ont constaté que les analyses opérationnelles de ECMWF dans la mésosphère étaient plus chaudes que les températures de MLS d'environ 10 K dans la bande de latitude 50°S-50°N.

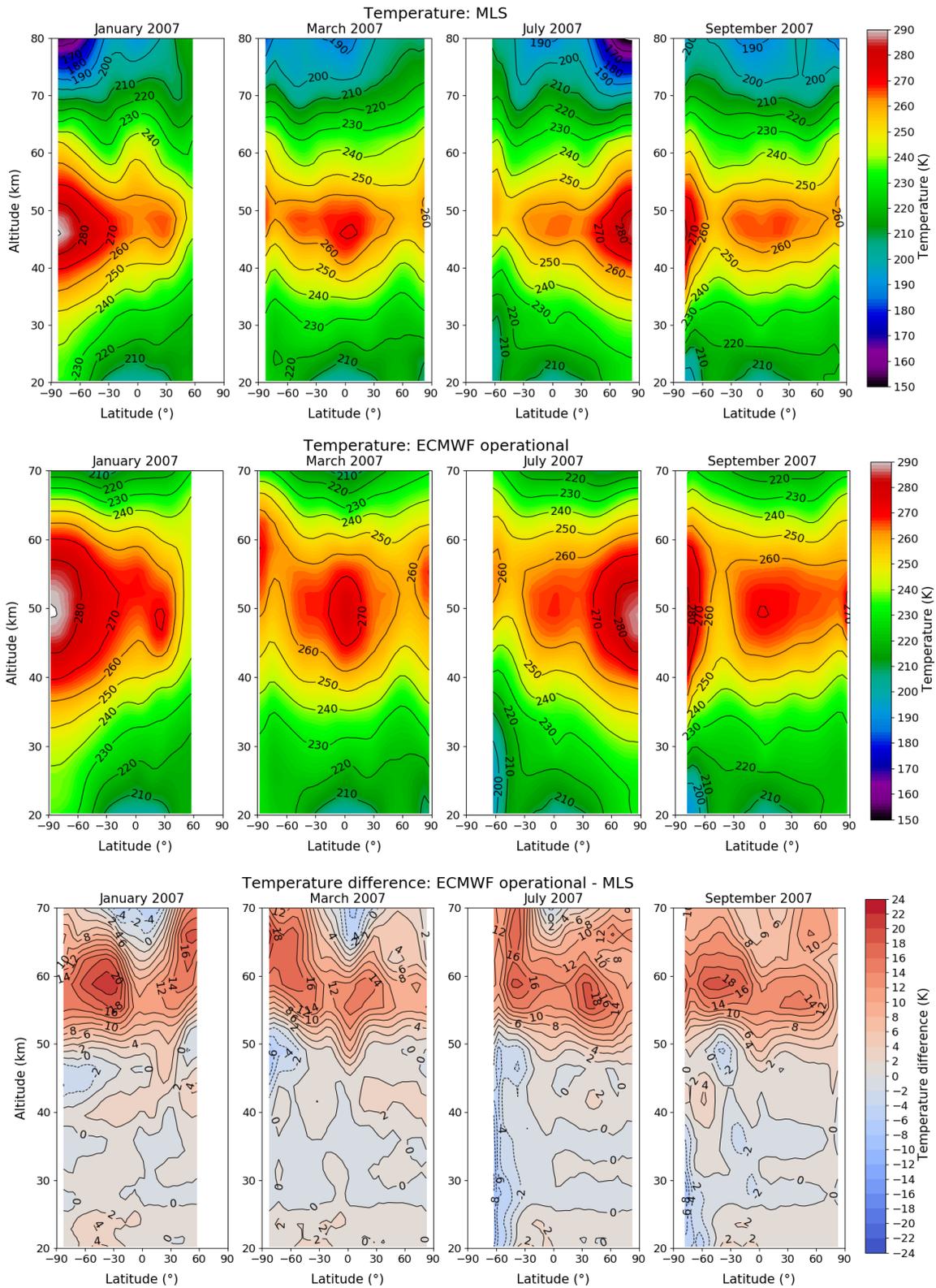


Figure 6.24. En haut : Température en moyenne zonale (K) observée par MLS. Milieu : analyses opérationnelles ECMWF. En bas : différence (K) ECMWF - MLS. De gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007 pendant la journée (SZA < 85°).

Dans le même esprit que Khosravi et al. (1998), nous avons examiné si le biais chaud des températures utilisées par REPROBUS dans la mésosphère pouvait avoir un effet significatif sur le déficit d'ozone dans le modèle. À cette fin, nous avons réalisé une deuxième simulation de REPROBUS pour l'année 2007, pour laquelle les analyses opérationnelles d'ECMWF ont été remplacées par les réanalyses ERA5 de ECMWF pour piloter les températures et les vents du modèle. ERA5 est basée sur le cycle Cy41r2 de l'IFS qui était opérationnel en 2016 (Hersbach et al., 2020). Elle bénéficie ainsi d'une décennie de développements du cœur dynamique, de la physique du modèle, et du système d'assimilation de données par rapport à la version de l'IFS de 2007. En particulier, ERA5 inclut une paramétrisation de l'effet des ondes de gravité non-orographiques, et une climatologie des gaz à effet de serre plus réaliste, toutes deux introduites dans IFS en 2009. D'après Bechtold et al. (2009), ces changements ont conduit à des améliorations substantielles dans la structure du champ de température de la haute stratosphère et de la mésosphère.

La Figure 6.25 présente les moyennes zonales des températures ERA5 pour les quatre mois considérés précédemment en 2007, ainsi que la différence avec les températures de MLS. En dessous de 45 km, les températures ERA5 sont similaires à celles des analyses opérationnelles et l'accord avec MLS est généralement meilleur que 2 K en moyenne mensuelle. En revanche, les températures de ERA5 montrent un refroidissement prononcé par rapport aux analyses opérationnelles au niveau de la stratopause et dans la mésosphère. Cet effet est essentiellement dû aux améliorations apportées à la physique du modèle IFS en 2009, comme l'ont documenté Bechtold et al. (2009). Il en résulte que le biais chaud observé dans la mésosphère avec les analyses opérationnelles est presque complètement résorbé avec ERA5 (Figure 6.25, bas). On note au contraire, aux latitudes basses et moyennes, un faible biais froid d'environ 3 K à 60 km (en moyenne annuelle) par rapport aux températures MLS. Ce biais froid est plus prononcé aux pôles d'été, ce qui pourrait résulter d'une circulation méridienne moyenne trop intense dans la réanalyse ERA5. Un biais froid dans ERA5 a également été noté dans la mésosphère par plusieurs études qui ont réalisé des comparaisons avec des observations lidar au sol de nuit (Ehard et al., 2017 ; Marlton et al., 2021). Cependant, en valeur absolue, l'accord avec les températures MLS dans la haute atmosphère est considérablement amélioré avec ERA5.

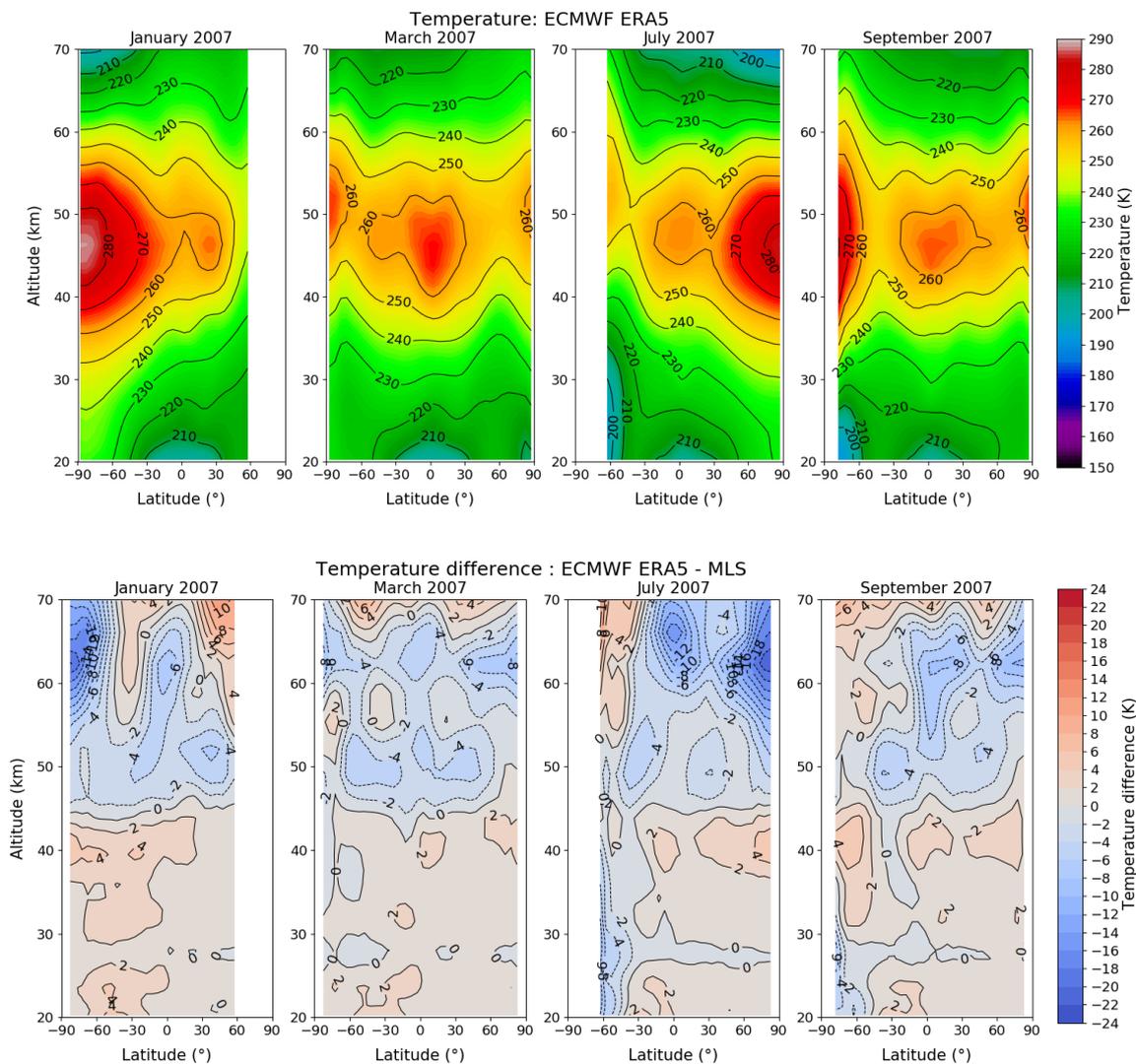


Figure 6.25. En haut : Température en moyenne zonale (K) des réanalyses ERA5 de ECMWF. En bas : différence (K) avec MLS. De gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007 pendant la journée ($SZA < 85^\circ$).

Les Figures 6.26 et 6.27 offrent une représentation continue des profils de température ECMWF diurnes ($SZA < 85$) pour l'année 2007. Elles viennent conforter, sur l'année, la tendance observée pour les quatre mois précédemment sélectionnés. On notera également les discontinuités de température dans l'atmosphère moyenne induites par les changements de version du modèle IFS, le 5 juin 2007 pour le cycle Cy32r2 et le 6 novembre 2007 pour le Cy32r3.

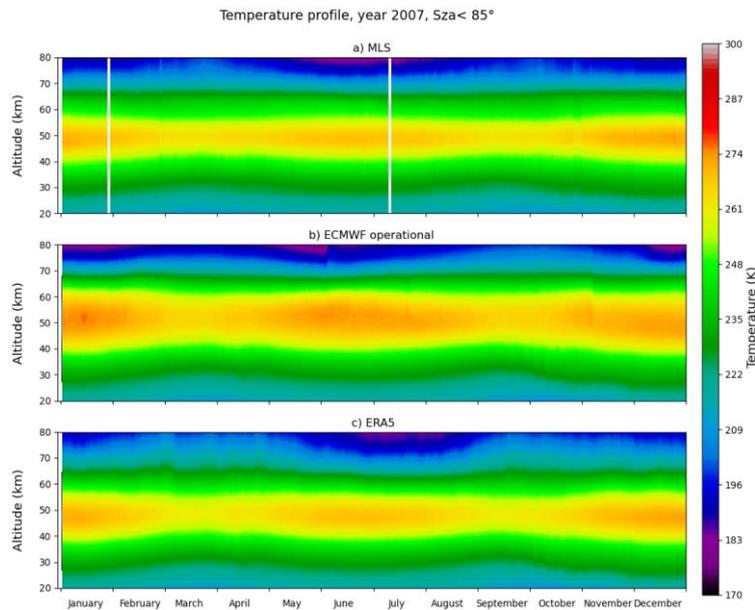


Figure 6.26. Profil moyen journalier des températures observées par MLS (en haut), fournies par les analyses opérationnelles ECMWF (milieu), et par les réanalyses ERA5 (bas), sur toute l'année 2007 dans la bande de latitude 90°S-90°N.

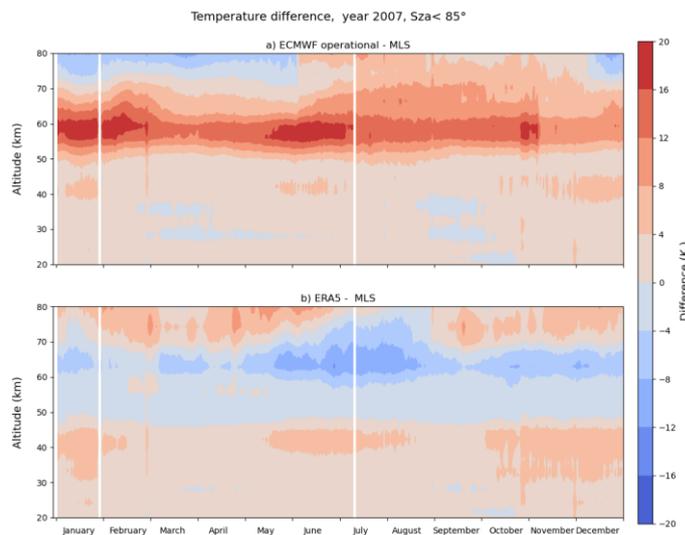


Figure 6.27. Différence (K) entre les profils de température observés par MLS et les analyses ECMWF opérationnelles (en haut) ou ERA5 (en bas), sur toute l'année 2007 dans la bande de latitude 90°S-90°N.

Nous pouvons à présent examiner la sensibilité de l'ozone à la température lorsque REPROBUS est contraint par les réanalyses ERA5. Le rapport de mélange d'ozone en moyenne zonale calculé par le modèle forcé par les réanalyses ERA5, et sa différence relative avec l'ozone observé par MLS, sont présentés en Figure 6.28. On observe que jusqu'à 45 km, l'ozone calculé avec ERA5 montre peu de différence avec celui obtenu avec les analyses opérationnelles en

Figure 5.11. La Figure 6.29, qui illustre la différence relative entre l'ozone calculé par REPROBUS avec les analyses opérationnelles et avec les réanalyses ERA5 confirme cette observation, en montrant une différence quasi-nulle jusqu'à 45 km entre les deux approches. Ce résultat est attendu puisque les températures ERA5 ne montrent pas de différences significatives avec celles des analyses opérationnelles dans cette gamme d'altitude. Ainsi le déficit d'environ 15 % par rapport à MLS persiste autour de 40 km d'altitude. En revanche, on note une augmentation significative de l'ozone calculé avec ERA5 au niveau de la stratopause et dans la mésosphère. Il en résulte que le biais moyen de l'ozone de REPROBUS par rapport à MLS diminue d'environ -25 % à -5 % dans cette tranche d'altitude. Le biais devient même positif aux pôles d'été, ce qui est cohérent avec la circulation méridienne trop forte déduite du biais froid de la température en Figure 6.25. La figure 6.29 montre une augmentation de l'ozone calculé REPROBUS forcé avec ERA5 d'environ 15 à 25 % par rapport à l'ozone calculé lorsque le modèle est forcé les analyses opérationnelles.

Ces résultats montrent que, toutes choses égales par ailleurs, la température joue un rôle majeur dans la quantité d'ozone présente dans la mésosphère. Cette relation peut être illustrée plus avant en calculant la corrélation entre l'ozone et la température à 50 et 60 km, à la fois pour MLS et REPROBUS (Figure 6.30), en mars. Les données sont restreintes à la période de jour afin de filtrer les effets des variations diurnes de l'ozone, qui sont par nature indépendantes de la température. Les résultats confirment que, aux deux niveaux d'altitude, O₃ est anti-corrélé avec la température pendant la journée. REPROBUS reproduit relativement bien la pente de la relation O₃-température observée par MLS. À la stratopause (50 km), le modèle tend encore à sous-estimer l'ozone par rapport à MLS, comme le montre aussi la moyenne zonale de la Figure 6.30. Les résultats du modèle sont en meilleur accord avec MLS à 60 km, en particulier aux basses températures, même si un léger biais négatif d'ozone reste encore visible mais généralement compris dans les barres d'erreur de MLS.

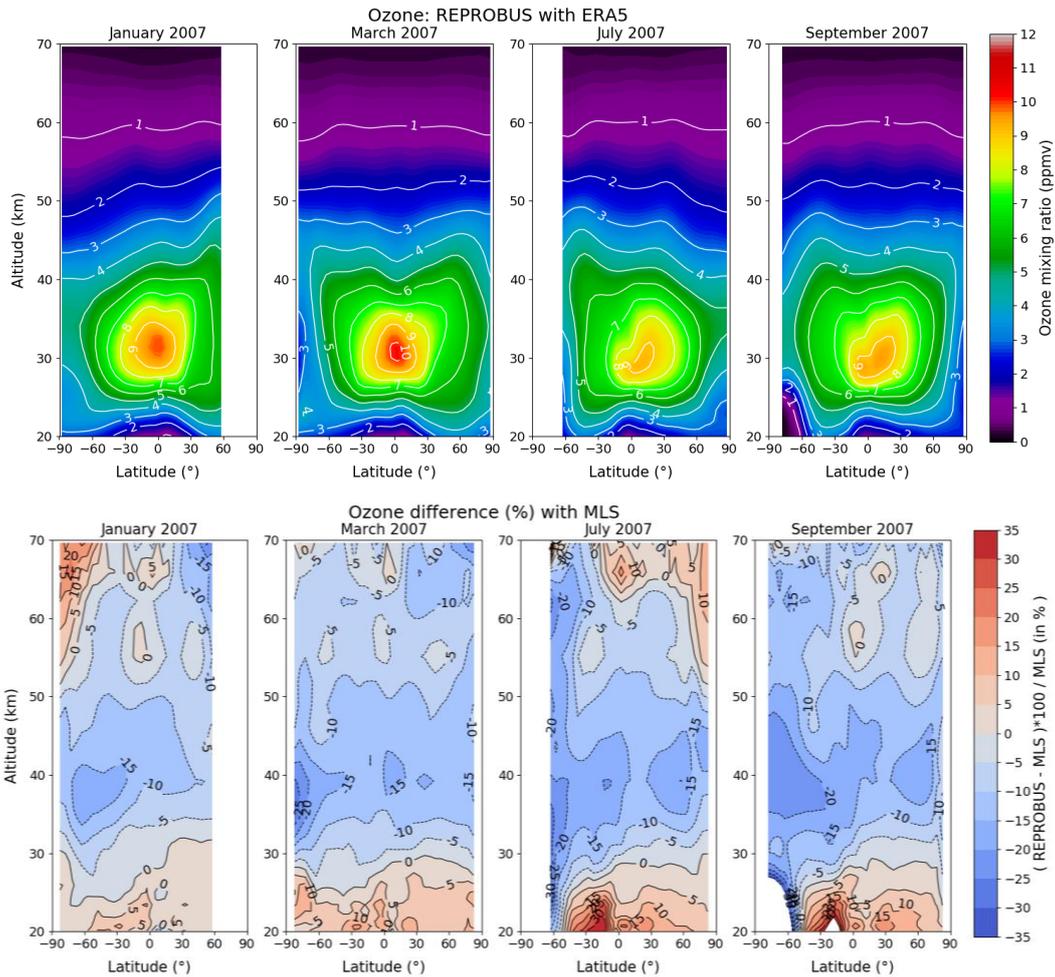


Figure 6.28. En haut : Rapport de mélange d'ozone (ppmv) en moyenne zonale calculé par REPROBUS forcé par les réanalyses ERA5 de ECMWF. En bas : différence (%) avec MLS. La différence est calculée comme $(REPROBUS - MLS) / MLS \times 100$. De gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007 pendant la journée ($SZA < 85^\circ$).

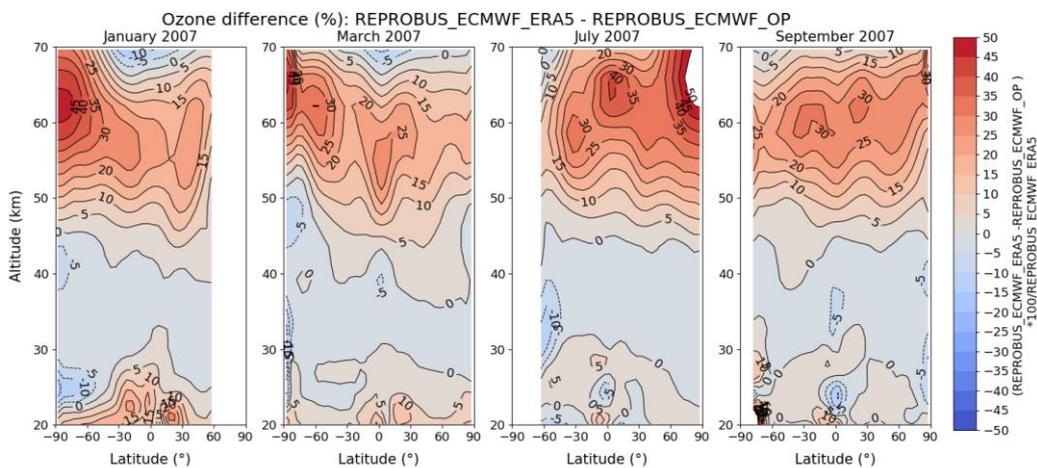


Figure 6.29. Différence (%) entre la moyenne zonale d'ozone calculée par REPROBUS forcé par les analyses opérationnelles et forcé par les réanalyses ERA5. La différence est calculée comme $(REPROBUS \text{ avec ERA5} - REPROBUS \text{ opérationnel}) / REPROBUS \text{ opérationnel} \times 100$. De gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007 pendant la journée ($SZA < 85^\circ$).

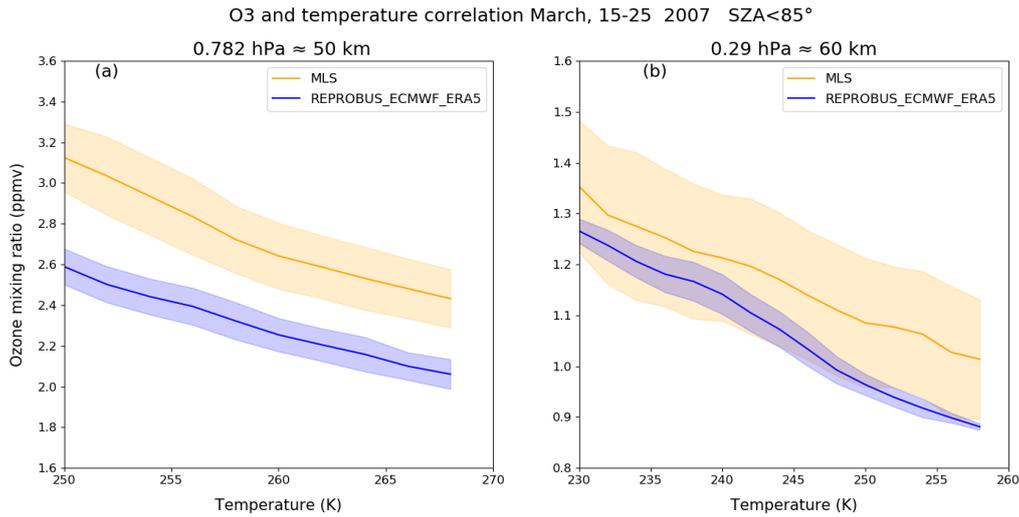


Figure 6.30. Relation entre l'ozone et la température observée par MLS (orange) et calculée par REPROBUS forcé par les réanalyses ERA5 (bleu). Moyenne du 15 au 25 mars 2017 pour SZA < 85°. Les zones ombrées représentent l'écart type à 1 sigma. (a) 0.782 hPa, environ 50 km. (b) 0.29 hPa, environ 60 km.

Pour identifier les causes de la dépendance inverse de la température de l'ozone à la stratopause et dans la mésosphère, nous avons réalisé une analyse similaire à celle de Jonsson et al. (2004), qui ont étudié la variation photochimique de l'ozone dans le contexte d'un doublement du refroidissement dû au CO₂ dans la moyenne atmosphère. En adoptant leur méthode, nous avons linéarisé l'équation d'état de l'ozone autour de l'état stationnaire de l'expérience de référence REPROBUS (c-à-d la simulation nominale forcée par les analyses ECMWF opérationnelles). La dérivation de cette équation permet de quantifier la contribution relative de chaque terme photochimique qui intervient dans le bilan global de l'ozone.

En effet, le taux de variation photochimique des oxygènes impairs pendant la journée peut être écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{d[O_x]}{dt} = & 2J_{O_2}[O_2] - 2k_2 [O][O_3] \\ & - 2k_{12} [NO_2][O] - 2k_{13} [ClO][O] \\ & - k_7 [OH][O] - k_9 [OH][O_3] \\ & - k_8 [HO_2][O] - k_{10} [HO_2][O_3] \\ & - k_6 [H][O_3] + \text{autres petits termes} \end{aligned} \quad (1)$$

Où k_2 , k_{12} , k_{13} , k_7 , k_9 , k_8 , k_{10} , et k_6 sont respectivement les constantes cinétiques des réactions R2, R12, R13, R7, R9, R8, R10 et R6 (détaillées dans le chapitre 2).

Sachant que les contributions des réactions R9, R8 et R10 et R6 sont faibles dans la haute stratosphère et mésosphère (Figure 2.11), (1) peut être simplifiée en :

$$\frac{d[O_x]}{dt} = 2J_{O_2}[O_2] - 2k_2 [O][O_3] - 2k_{12} [NO_2][O] - 2k_{13} [ClO][O] - 2k_7 [OH][O] \quad (2)$$

Pour simplifier, nous avons supposé un équilibre photochimique rapide entre OH et HO₂ par les réactions R7 et R8 (cette hypothèse est tout à fait valide au-dessus de 40 km) afin de représenter le taux de perte d'oxygène impair par les HO_x selon un seul terme assorti d'un facteur 2. L'équation (2) décrit raisonnablement bien l'équilibre photochimique de l'oxygène impair dans la région de 30 à 70 km, comme l'a vérifié Jonsson et al. (2004).

La répartition diurne de O_x entre O₃ et O est contrôlée par la photolyse de O₃ et la recombinaison via P2, P3 et R1. Cet équilibre s'exprime par la formule suivante, déjà détaillée dans le Chapitre 2, section 2.2.1:

$$\frac{[O]}{[O_3]} = \frac{J_{O_3 \text{ tot}}}{k_1[M][O_2]} = R$$

$$\Rightarrow [O] = [O_3] R \quad (3)$$

En supposant l'état d'équilibre photochimique pour l'oxygène impair et en substituant l'expression de [O] de (3) dans (2), on obtient l'équation quadratique en [O₃] suivante :

$$0 = J_{O_2}[O_2] - Rk_2 [O_3]^2 - Rk_{12} [NO_2][O_3] - Rk_{13} [ClO][O_3] - R k_7 [OH][O_3] \quad (4)$$

Cette équation peut être résolue si les concentrations [NO₂], [ClO] et [OH] sont connues. Cependant, ces espèces dépendent elles-mêmes de l'abondance en ozone. Ici nous préférons différencier l'équation (4) afin de pouvoir quantifier la contribution relative de chaque terme aux variations de O₃ autour de son point d'équilibre. En différenciant l'équation (4), on obtient l'expression suivante, qui exprime la variation relative du rapport de mélange fO₃ :

$$\begin{aligned}
\frac{d f_{O_3}}{f_{O_3}} = & \frac{1}{A} \underbrace{\frac{J_{O_2} [O_2]}{R [O_3]} \frac{dJ_{O_2}}{J_{O_2}}}_{\mathbf{P}} - \underbrace{\frac{k_2 [O_2]}{A [O_3]} \left(\frac{dk_2}{k_2} + r \right)}_{\mathbf{L1}} \\
& - \underbrace{\frac{k_{12} [NO_2]}{A} \left(\frac{dk_{12}}{k_{12}} + \frac{df_{NO_2}}{f_{NO_2}} + r \right)}_{\mathbf{L2}} \\
& - \underbrace{\frac{k_{13} [ClO]}{A} \left(\frac{dk_{13}}{k_{13}} + \frac{df_{ClO}}{f_{ClO}} + r \right)}_{\mathbf{L3}} \\
& - \underbrace{\frac{k_7 [OH]}{A} \left(\frac{dk_7}{k_7} + \frac{df_{OH}}{f_{OH}} + r \right)}_{\mathbf{L4}} \tag{5}
\end{aligned}$$

avec :

$$A = 2k_2[O_3] + k_{12} [NO_2] + k_{13} [ClO] + k_7 [OH]$$

et

$$r = \frac{d(J_{O_3} + J_{O_3^*})}{J_{O_3} + J_{O_3^*}} - \frac{d(k_1[M])}{k_1[M]}$$

Le terme P représente la contribution à la variation d’ozone de la production d’oxygène impair. Les termes de perte L1, L2, L3 et L4 représentent respectivement les contributions du cycle de Chapman (O_x), des NO_x, des ClO_x, et des HO_x. A l’intérieur de chaque terme figurent les variations de vitesse de réaction (par exemple dk_2 pour le terme L1) ou de rapport de mélange (par exemple df_{NO_2} pour le terme L2) observées entre deux simulations différentes du modèle utilisé. En ce qui concerne REPROBUS, on peut donc utiliser l’équation (5) pour déterminer l’importance de chacun des termes P, L1, L2, L3, L4 lorsque l’ozone est modifié en réponse à une température forcée par ERA5 plutôt que par les analyses opérationnelles.

Pour simplifier, nous ne considérons le résultat de cette analyse qu’en un seul point, situé à

10°N le 16 mars 2007, pour un angle zénithal de 25°. La Figure 6.31 compare en ce point les profils de température fournis par les analyses opérationnelles et les réanalyses ERA5. Une mésosphère plus froide est évidente selon ERA5, avec des températures plus basses d'environ 20 K par rapport à l'analyse opérationnelle dans la gamme d'altitude 55-60 km.

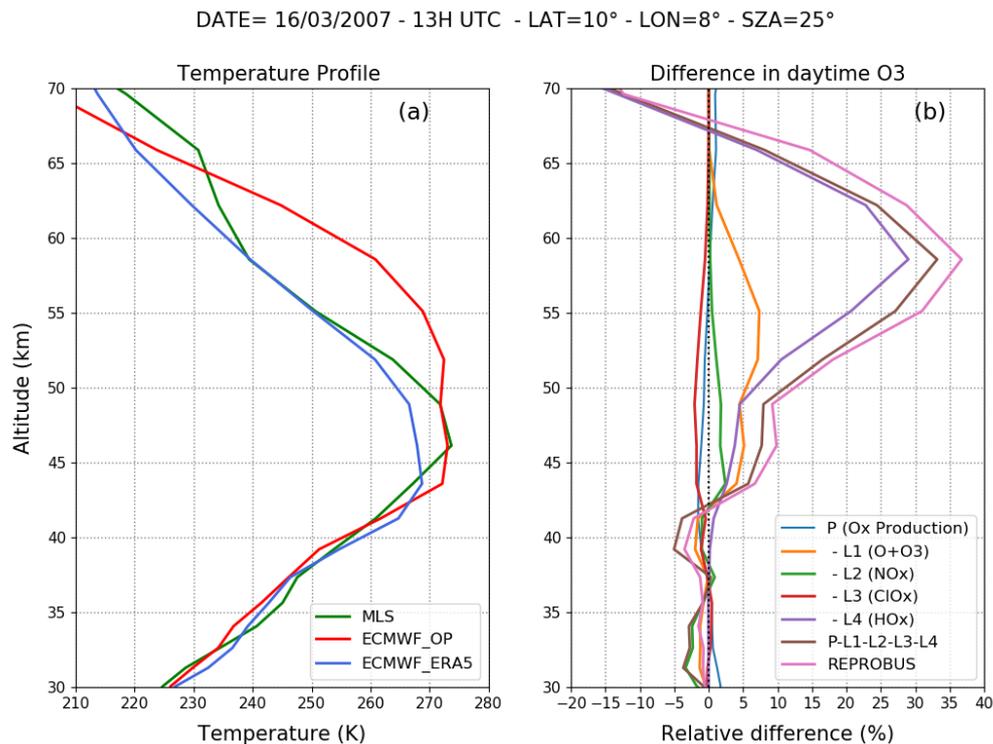


Figure 6.31. a) Profils de température (K) pour 10°N, 8°E le 16 mars 2007 à 13 UT. Les courbes rouge et bleue représentent respectivement l'analyse opérationnelle (ECMWF_OP) et la réanalyse ERA5. Le profil de température MLS le plus proche est également indiqué en vert. b) La différence d'ozone (O_3 , %, rose) entre les simulations REPROBUS pilotées par l'analyse opérationnelle ECMWF et la réanalyse ERA5 est comparée au changement relatif prédit par l'expression (5) linéarisée de l'équilibre de l' O_x (marron). P représente la contribution de la production d' O_x , tandis que les termes L montrent la contribution de chaque processus de perte d' O_x (à noter le signe négatif).

La Figure 6.31 montre également la différence relative entre les profils d'ozone calculés avec l'analyse opérationnelle et avec ERA5. L'augmentation totale de +30% de l'ozone dans la basse mésosphère obtenue avec le schéma chimique complet de REPROBUS 3D est assez bien reproduite par la simple équation linéarisée (5), notée P- L1 - L2 - L3 - L4 en Figure 6.31. Le terme de production P montre très peu de variation lorsque les températures ERA5 sont adoptées à la place des analyses opérationnelles. On peut voir que l'augmentation de O_3 est essentiellement due à une réduction du terme L4 et donc de l'efficacité des cycles HO_x . Le plus

faible taux de perte par les HO_x calculé avec les températures ERA5 explique plus de 80 % de l'augmentation de O₃ au-dessus de 55 km. Cette destruction plus lente de O_x par les HO_x n'est pas due à un ralentissement des constantes de vitesse k₈ de HO₂ + O → OH + O₂ ou k₇ de OH + O → H + O₂. Bien au contraire, k₈ et k₇ montrent une légère accélération (3 % à 5%) lorsque la température diminue de 20 K, comme le montre la Figure 6.32.

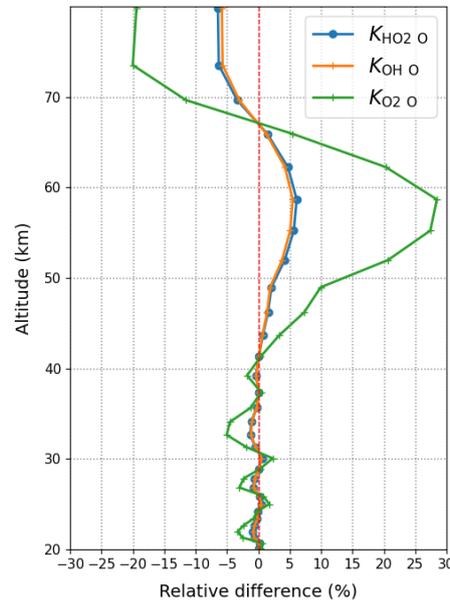


Figure 6.32. Différence relative (%) des constantes cinétiques des réactions HO₂ + O (bleu), OH + O (orange) et O + O₂ + M (vert) pour un profil de température issu des analyses opérationnelles ECMWF ou des réanalyses ERA5. Le point considéré est 10°N, 8°E le 16 mars 2007 à 13 UT. La différence est calculée comme suit $(K_{ERA5} - K_{operational}) / K_{operational} \times 100$.

Ce résultat peut sembler contre-intuitif. Mais, en accord avec Jonsson et al. (2004), le principal facteur qui explique l'augmentation de O₃ est la forte accélération de la constante de vitesse k₁ de O + O₂ + M → O₃ + M, comme le montre la Figure 6.32. Celle-ci augmente en effet de +30 % pour un refroidissement de 20 K, ce qui cause un déplacement significatif de l'équilibre photochimique entre O et O₃, au détriment de O dont l'abondance va diminuer. Comme la perte d'oxygène impair par HO_x est proportionnelle à la densité [O], l'accélération de k₁ entraîne une perte plus lente d'oxygène impair de la part des HO_x. Au-dessous de 55 km, la dépendance en température de la réaction de perte de Chapman (k₂: O + O₃ → O₂ + O₂) par le terme L1 devient un facteur significatif dans l'augmentation de O₃ associée aux températures plus basses de ERA5. En Figure 6.31b, cette réaction explique environ la moitié de l'augmentation de O₃ à

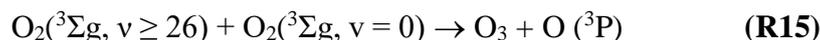
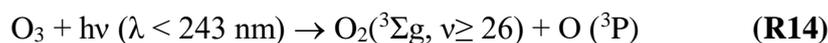
48 km et devient le principal contributeur près de la stratopause et en dessous. Cependant, dans cette plage d'altitude, l'effet de la température n'est pas suffisant pour éliminer complètement le déficit en O₃ dans le modèle, qui reste visible dans la Figure 6.28.

En conclusion de ce chapitre, nous avons démontré que les températures mésosphériques trop élevées des analyses ECMWF opérationnelles en 2007 sont la cause principale de la sous-estimation de l'ozone mésosphérique par REPROBUS. L'utilisation des températures ERA5 réanalysées, en meilleur accord avec les observations, permet une élimination quasi-totale du biais négatif d'ozone au-dessus de 50 km. Ce résultat s'explique par un ralentissement du cycle de destruction d'ozone par les HO_x et, dans une moindre mesure, par le ralentissement de la réaction entre O et O₃.

6.4 Déficit d'ozone résiduel à 35-45km

Alors que le déficit d'ozone peut être presque complètement éliminé dans la mésosphère par l'utilisation de températures appropriées, il subsiste dans notre modèle un déficit de 10 à 15 % dans la stratosphère autour de 35 à 45 km. Notre travail rejoint ainsi les nombreuses études qui ont documenté le problème historique du déficit d'ozone calculé par les modèles dans la haute stratosphère (par exemple, Grooß et al., 1999 ; Khosravi et al., 1998; Siskind et al., 1995).

Dans notre modèle, le déficit d'ozone à 35-45 km résiste à l'utilisation des dernières données cinétiques, qui incluent l'important canal source de HCl de la réaction $\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$, identifié par Khosravi et al. (1998). Ce processus réduit en effet l'efficacité du chlore comme catalyseur de la destruction d'ozone et contribue à augmenter l'ozone autour de 40 km. Pour progresser sur la question du déficit d'ozone modélisé dans la gamme 35-45 km, nous avons ré-examiné, pour la première fois avec un modèle tridimensionnel, la possibilité d'une source supplémentaire d'ozone produite par l'oxygène hautement excité vibrationnellement, comme l'ont théorisé Price et al. (1993) et Miller et al. (1994). Ce mécanisme intervient selon le schéma suivant, où O₂(³Σ_g, $\nu \geq 26$) est l'oxygène moléculaire dans l'état vibrationnellement excité $\nu \geq 26$, produit dans une faible fraction par la photolyse de l'ozone aux longueurs d'onde inférieures à 243 nm :



Le rendement quantique de la production de $\text{O}_2(^3\Sigma_g, v \geq 26)$ à partir de la photolyse de O_3 diminue avec la longueur d'onde, passant d'environ 7.3 % à 193 nm (Stranges et al., 1995) à 0.06 % à 240 nm (Geiser et al., 2000). Nous avons utilisé ces mesures de laboratoire et un ajustement polynomial du troisième ordre (Figure 6.33) pour définir dans REPROBUS une fonction du rendement quantique pour la production de $\text{O}_2(^3\Sigma_g, v \geq 26)$.

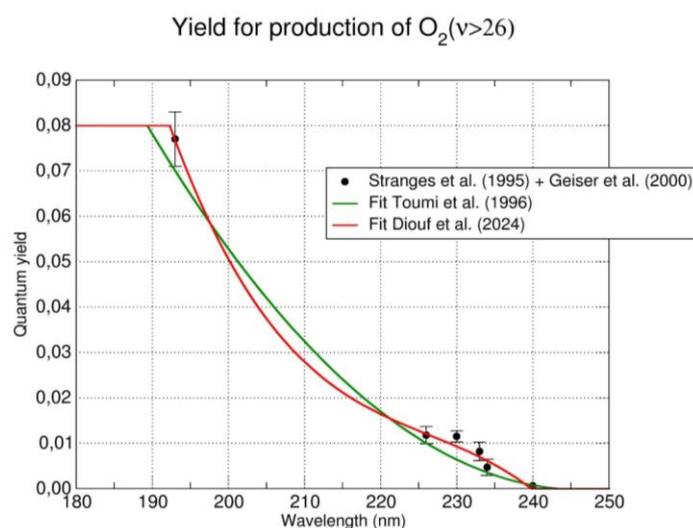


Figure 6.33. Rendement quantique de la production d'oxygène vibrationnellement excité $\text{O}_2(^3\Sigma_g, v \geq 26)$ lors de la photolyse de l'ozone pour des longueurs d'onde de 180 à 250 nm.

Concernant la réaction (R15), les mesures effectuées pour déterminer la fraction des molécules $\text{O}_2(^3\Sigma_g, v \geq 26)$ subissant une relaxation vibrationnelle jusqu'à l'état $v = 1$ indiquent clairement la présence d'un "canal sombre" (*dark channel*), en accord avec une réaction chimique formant O_3 (Rogaski et al., 1995 ; Toumi et al., 1996). Une production inattendue de O et O_3 a également été observée dans l'effluent d'un jet de microplasma He/O_2 se déversant dans l'air ambiant, qui pourrait être expliquée par la réaction (R15) (Ellerweg et al., 2012). Dans nos simulations, nous avons considéré que toutes les molécules de $\text{O}_2(^3\Sigma_g, v \geq 26)$ formées par la photolyse de O_3 conduisent à la production de O et O_3 selon la réaction (R15).

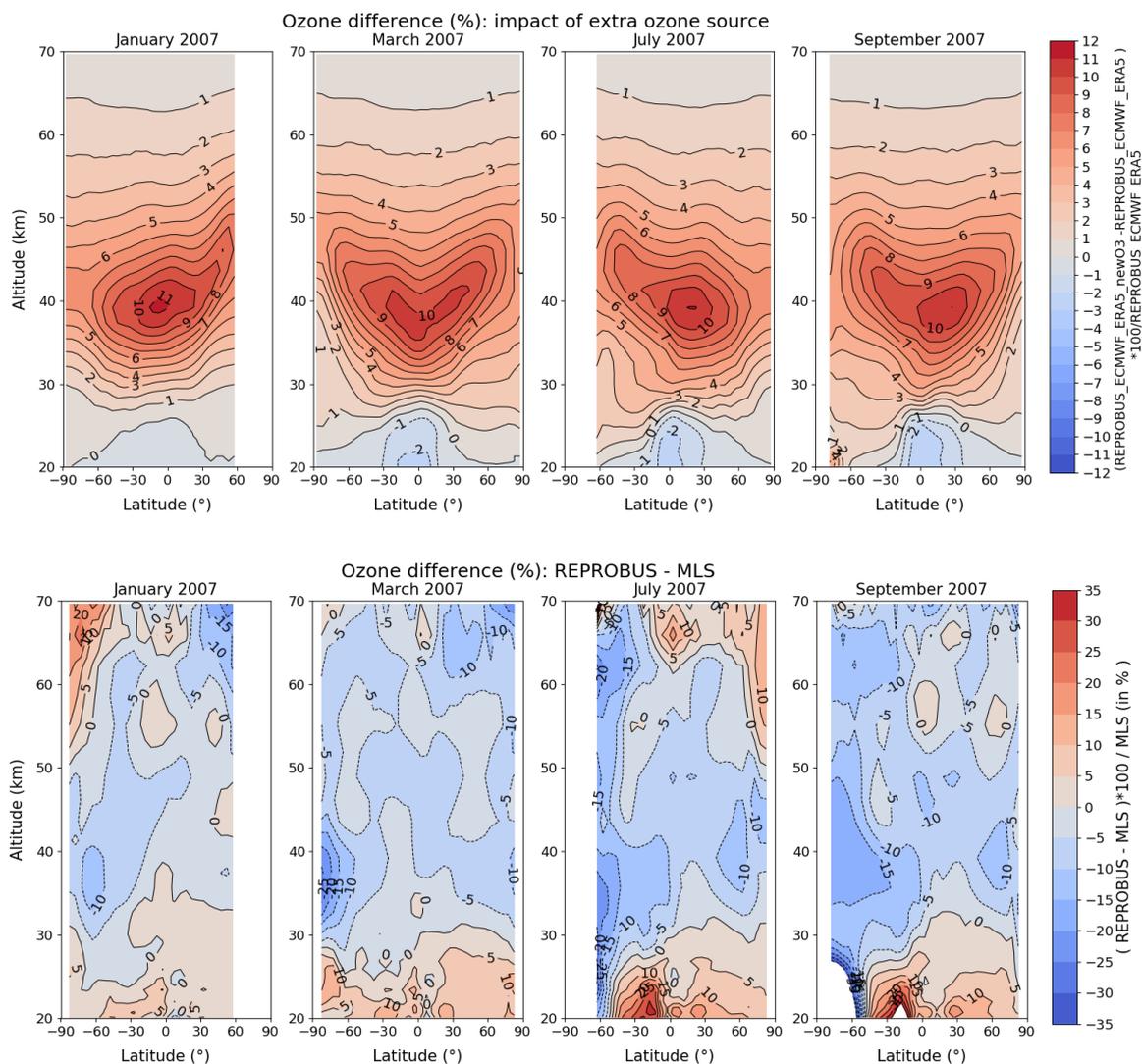


Figure 6.34. En haut : Augmentation de O_3 (%) dans REPROBUS lorsqu'on inclut la production supplémentaire de O_3 à partir de l'oxygène vibrationnellement excité $O_2(^3\Sigma_g, v \geq 26)$. En bas : différence (%) entre REPROBUS incluant cette production supplémentaire de O_3 et MLS. Les vents et les températures sont pilotés par les réanalyses ERA5 de ECMWF. La différence est calculée comme $(REPROBUS-MLS) / MLS \times 100$. De gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007 pendant la journée ($SZA < 85^\circ$).

La Figure 6.34 montre l'augmentation de O_3 lorsque les réactions (R14) et (R15) sont introduites dans le réseau chimique de REPROBUS. Le changement par rapport à la simulation avec une chimie standard se situe essentiellement entre 35 et 45 km, avec un maximum d'environ +10 % à 40 km dans les tropiques. Ce résultat est en bon accord avec les simulations 2D de Miller et al. (1994) et Toumi et al. (1996), qui furent les premiers à évaluer l'impact potentiel de l'oxygène excité vibrationnellement sur l'ozone stratosphérique. Dans

REPROBUS, ce processus permet de réduire le déficit en O₃ dans la plage d'altitude souhaitée. En conséquence, l'accord avec les observations MLS s'améliore notablement aux basses latitudes, où le déficit restant est réduit d'un facteur proche de 2 et est désormais de l'ordre de 5 % à 10 % entre 40 et 45 km. La production supplémentaire d'ozone par l'oxygène excité vibrationnellement reste donc une explication possible pour réduire le déficit historique en ozone noté dans les modèles. Cependant, comme ce processus est loin d'avoir été entièrement démontré expérimentalement, les résultats obtenus ici doivent être traités avec prudence. Ils appellent néanmoins à compléter les mesures en laboratoire du rendement quantique de production de O₂(³Σ_g, v ≥ 26) sur la plage 193-210 nm, ainsi qu'à mieux caractériser expérimentalement les produits de la réaction O₂(³Σ_g, v ≥ 26) + O₂(³Σ_g, v = 0), afin de confirmer un processus de formation d'ozone potentiellement important dans la haute stratosphère.

Chapitre 7 : Simulation 3D de l'airglow avec les réanalyses ERA5

Le chapitre précédent a mis en lumière la température comme facteur clé influençant la distribution de l'ozone dans la mésosphère. L'utilisation des températures des réanalyses ERA5, plus basses que les analyses opérationnelles et en meilleur accord avec les observations, ralentit à la fois les cycles catalytiques des HO_x (en déplaçant l'équilibre entre O et O₃) et la réaction de perte d'ozone par le cycle de Chapman. Ces deux facteurs combinés conduisent à une élimination presque totale du déficit d'ozone dans la mésosphère inférieure. Ce chapitre traite des résultats sur l'airglow lorsque REPROBUS est forcé par les réanalyses ERA5. Nous analyserons d'abord le profil vertical d'airglow, puis l'airglow intégré verticalement. Enfin, pour les besoins de MicroCarb, nous établirons une climatologie de l'airglow. Cette climatologie fournira une description spatiale et temporelle de l'airglow, ainsi que sa variabilité en fonction de l'angle solaire zénithal et de la latitude.

7.1 Profil vertical

La Figure 7.1 montre le VER de O₂(¹Δ) calculé par REPROBUS dans sa configuration forcée par les réanalyses ERA5 et sa différence relative par rapport aux observations de SABER. Le VER est moyenné sur la bande de latitude 30°N-30°S et est représenté en fonction de l'altitude et de l'angle zénithal solaire comme dans le chapitre 5.

Lorsqu'il est forcé par les réanalyses ERA5, REPROBUS calcule un airglow de O₂(¹Δ) plus intense à tous les niveaux entre 45 et 55 km comparé à la version nominale du modèle (Figure 5.4). Logiquement, les changements dans le VER par rapport au résultat obtenu avec les analyses opérationnelles reflètent ceux déjà notés pour l'ozone. L'augmentation du VER est directement liée à l'augmentation de l'ozone modélisé, qui résulte elle-même des températures plus basses de ERA5. En conséquence, l'accord avec SABER est largement amélioré, avec une différence généralement comprise entre +5 % et -5 % dans la plage d'altitude où le VER est la plus intense, entre 40 et 60 km. En particulier, la sous-estimation significative du VER (-30 %) notée avec les analyses opérationnelles autour de 60 km est presque complètement éliminée avec ERA5.

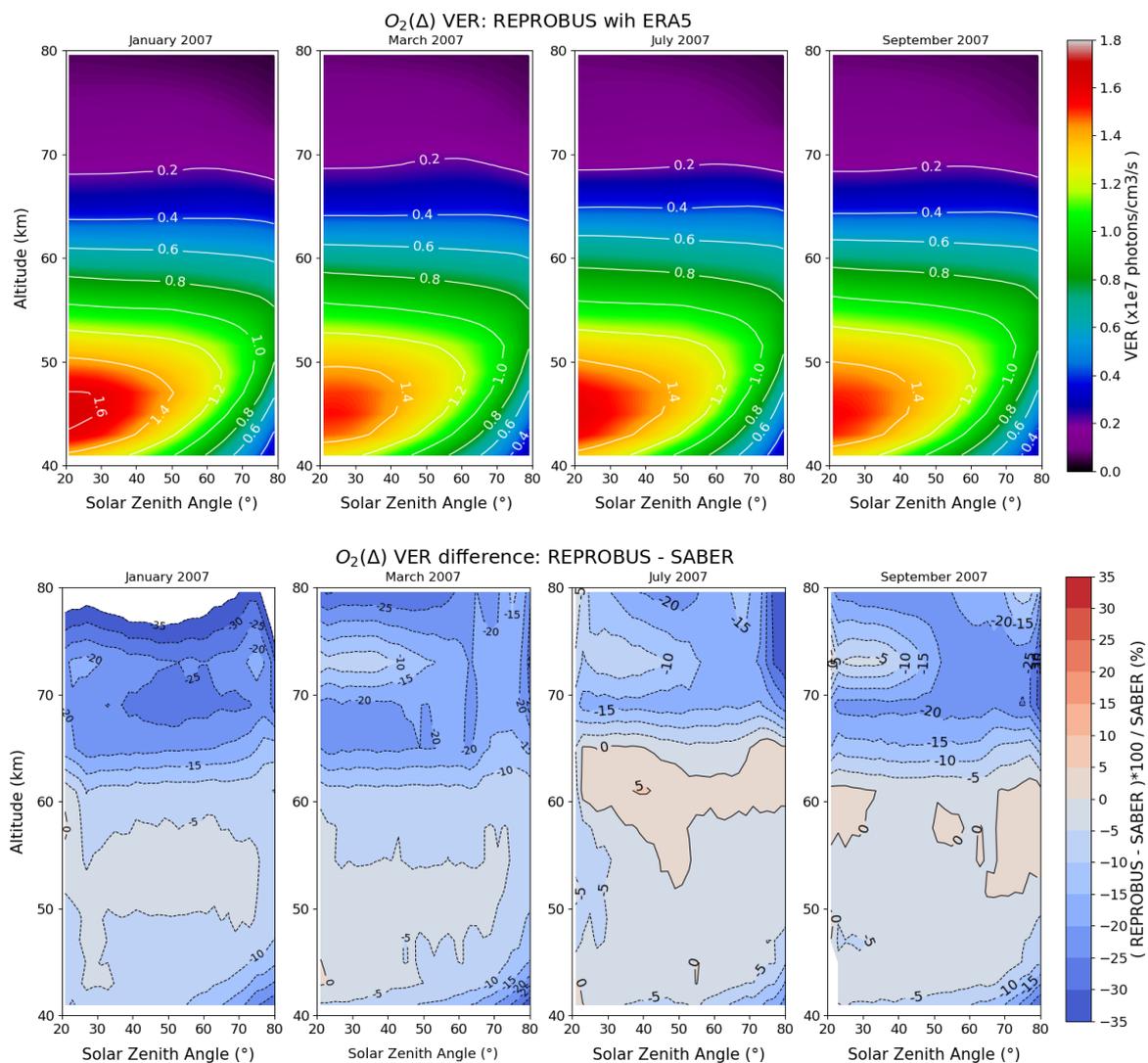


Figure 7.1. (Haut) : Taux d'émission volumique de O₂(¹Δ) (photons.cm⁻³.s⁻¹) en fonction de l'angle zénithal solaire calculé par REPROBUS forcé par les réanalyses ERA5 de l'ECMWF. Bas : différence (%) avec SABER. Les données sont moyennées entre 30°N et 30°S. La différence est calculée comme suit : (REPROBUS - SABER) /SABER x100. De gauche à droite : janvier, mars, juillet et septembre 2007.

Les seules altitudes où O₂(¹Δ) ne montre pas d'amélioration significative par rapport aux run forcé par les analyses opérationnelles sont au-dessus de 65 km en janvier et mars (70 km en juillet et septembre), où le VER reste sous-estimé par le modèle d'environ -10 à -20 %. Ce biais est sans doute lié à l'imprécision des températures ERA5 à proximité du sommet du modèle IFS, qui souffrent de l'absence de données de température à assimiler et des systèmes d'amortissement mis en place pour stabiliser le modèle aux niveaux les plus élevés. Néanmoins, l'airglow de O₂(¹Δ) est faible au-dessus de 70 km, et ne représente qu'environ

~3 % de l'airglow intégré verticalement tel qu'il est mesuré en géométrie nadir. Ces résultats démontrent la capacité de REPROBUS, lorsqu'il est forcé par les réanalyses ERA5, à simuler l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ avec un excellent accord avec les observations, en particulier dans la haute stratosphère et basse mésosphère où cet airglow est le plus intense.

7.2 Airglow intégré

Comme dans le chapitre 5, pour calculer l'airglow tel qu'il sera vu au nadir par MicroCarb, nous avons intégré verticalement le VER calculé par REPROBUS forcé par ERA5, et l'avons comparé aux mesures SABER. Dans les deux cas, l'intégration est effectuée à partir de 40 km, la plus basse altitude où le VER est inversé par SABER, jusqu'à 80 km, le niveau le plus élevé de REPROBUS. Les données sont moyennées mensuellement et sont restreintes à la fenêtre de 14 ± 1 LT afin de filtrer les variations avec l'heure locale.

En Figure 7.2, l'utilisation des réanalyses ERA5 pour piloter REPROBUS conduit à une augmentation systématique de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ par rapport à ce qui était obtenu avec les analyses opérationnelles (Chapitre 5, Figure 5.7). Ce résultat est attendu en raison de l'augmentation significative du VER dans la région de 50-70 km (Figure 7.1). En conséquence, bien que légèrement sous-estimé, l'airglow intégré $O_2(^1\Delta)$ calculé avec les réanalyses ERA5 est significativement plus proche de SABER que celui calculé avec les analyses opérationnelles (Figure 7.3). En moyenne globale et annuelle, la différence entre REPROBUS et SABER chute de -11.0 ± 2.7 % avec les analyses opérationnelles (Chapitre 5.3) à -4.2 ± 2.8 % avec ERA5. Le fait que cette différence reste négative peut être attribué au faible manque d'ozone et de $O_2(^1\Delta)$ qui persiste dans la haute stratosphère, comme vu précédemment. Néanmoins, le déficit initial en airglow diagnostiqué au début de cette thèse (Figure 5.7) a été réduit d'un facteur proche de trois en utilisant les températures mésosphériques plus basses des réanalyses ERA5. En plus des températures ERA5, l'inclusion de l'effet de l'oxygène excité vibrationnellement, comme envisagé dans le Chapitre 6, réduit la différence entre le modèle et SABER à -1.6 ± 2.9 %. On retiendra donc que même pour des mesures intégrées verticalement sur toute la colonne atmosphérique, comme le seront les futures observations de MicroCarb au nadir, l'utilisation de températures précises dans la mésosphère est d'importance capitale pour une estimation précise de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ par un modèle photochimique.

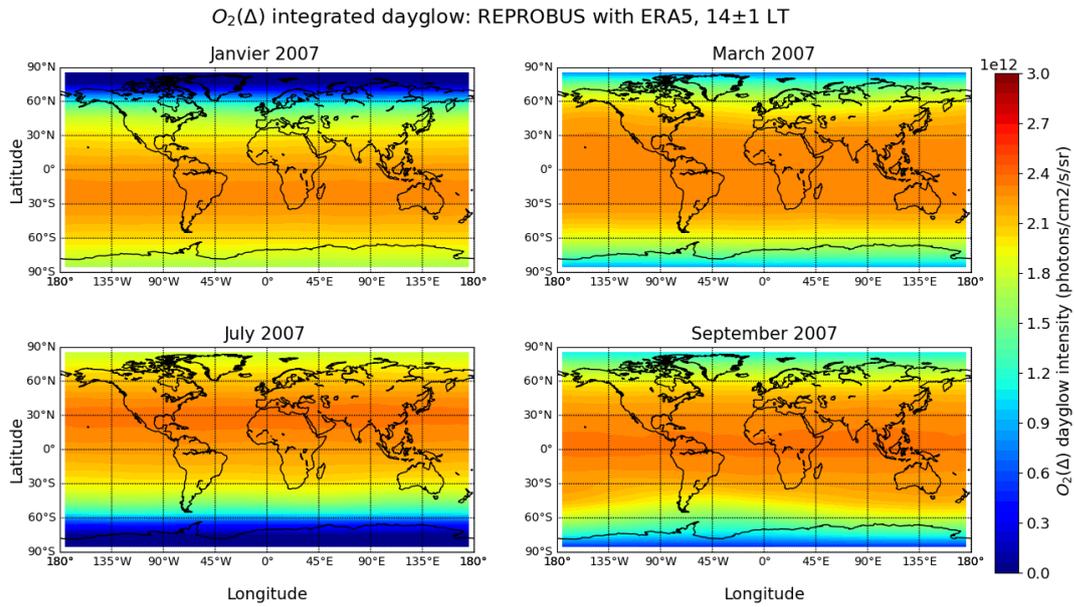


Figure 7.2 Airglow de $O_2(^1\Delta)$ intégré entre 40 et 80 km (10^{12} photons.cm⁻².s⁻¹.sr⁻¹) calculé à 14 ± 1 LT par REPROBUS. De gauche à droite et de haut en bas : janvier, mars, juillet et septembre 2007.

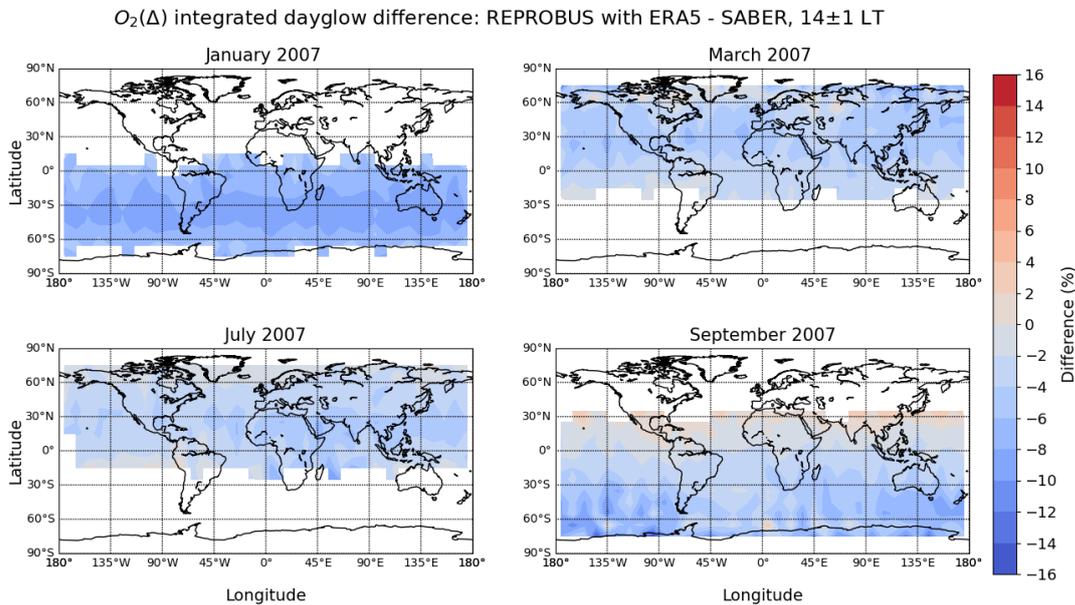


Figure 7.3. Différence relative (%) entre l'airglow $O_2(^1\Delta)$ intégré calculé par REPROBUS forcé par les analyses opérationnelles de l'ECMWF et mesuré par SABER. Les données sont intégrées entre 40 et 80 km à 14 ± 1 LT. La différence est calculée comme suit : $(\text{REPROBUS} - \text{SABER}) / \text{SABER} \times 100$. De haut en bas : janvier, mars, juillet et septembre 2007.

7.3 Climatologie de l'airglow pour MicroCarb

Dans le cadre de la mission MicroCarb, l'utilisation en temps quasi-réel (J+1) du modèle 3D REPROBUS serait en théorie la meilleure option pour fournir un a priori fiable de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$. En effet, un modèle alimenté par les données de vents et de températures analysées est le mieux capable de reproduire avec fidélité la variabilité quotidienne de la dynamique stratosphérique et les événements exceptionnels (tels que les réchauffements soudains) qui influent sur la distribution de l'ozone et donc de l'airglow. Toutefois, la mise en œuvre d'une chaîne de traitement en temps réel est complexe et demande des ressources en personnel et en temps de calcul importantes. Cela implique une procédure quotidienne de désarchivage des analyses ECMWF (qui nécessite de contrôler en temps réel leur disponibilité et tout problème éventuel de transmission), l'exécution du modèle 3D qui dure de 1h30 à 2h00 par jour de simulation, ainsi qu'une surveillance régulière de la qualité des résultats et de leur évolution à long terme pour prévenir toute dérive du modèle. Une alternative pour contourner ces difficultés serait d'utiliser les résultats de REPROBUS déjà disponibles via la chaîne en temps réel du centre de données Aeris/ESPRI sur les serveurs de l'IPSL. Cependant, le service REPROBUS d'Aeris/ESPRI, conçu à des fins de recherche, n'offre pas la robustesse requise pour une application opérationnelle au sein du segment sol de Microcarb. En effet, ce service peut être affecté par des interruptions non planifiées dues à des sauvegardes, des mises à jour, des coupures de réseau ou des pannes (de climatisation par exemple). Bien que ces interruptions soient très bien gérées par l'équipe restreinte de ESPRI, la remise en route de la chaîne REPROBUS s'effectue sans la contrainte du temps réel, ce qui complique l'adoption de cette solution pour Microcarb.

Nous avons montré dans cette thèse que l'airglow une fois intégré verticalement était essentiellement piloté par l'angle zénithal et montrait peu de variabilité d'un jour à l'autre. Pour un angle zénithal donné, il varie également peu selon la longitude. Dès lors, il peut être envisagé que la prédiction de l'airglow puisse se faire dans le segment sol de MicroCarb à partir d'une simple climatologie de l'airglow de REPROBUS, tabulée en angle zénithal, plutôt que par un run 3D de REPROBUS forcé en temps réel par les analyses ECMWF. L'évolution saisonnière de l'airglow (dictée par celle de l'ozone) peut être prise en compte dans la climatologie par l'ajout de la dimension mensuelle, tandis que sa répartition à grande échelle est définie par une dimension en latitude. La climatologie de l'airglow obtenue à partir de REPROBUS consiste donc en une *lookup table* à trois dimensions, qui est fonction du mois, de la latitude, et de

l'angle zénithal. A partir de ces paramètres d'entrée, connus pour chaque observation de MicroCarb, une simple interpolation dans la table suffit à retrouver le profil d'émission de $O_2(^1\Delta)$ et son émission intégrée prédits par REPROBUS.

En pratique, nous avons construit une climatologie REPROBUS de l'airglow à partir de la simulation de l'année 2007 forcée par les analyses ERA5 décrite précédemment dans cette thèse. Pour chaque mois de l'année, la climatologie est tabulée de $90^\circ N$ à $90^\circ S$ selon 91 bins de 2° de latitude, et de 0° à 94° d'angle zénithal selon 47 bins de 2° . Son domaine vertical coïncide avec celui de REPROBUS, du sol à 0.01 hPa (environ 80 km).

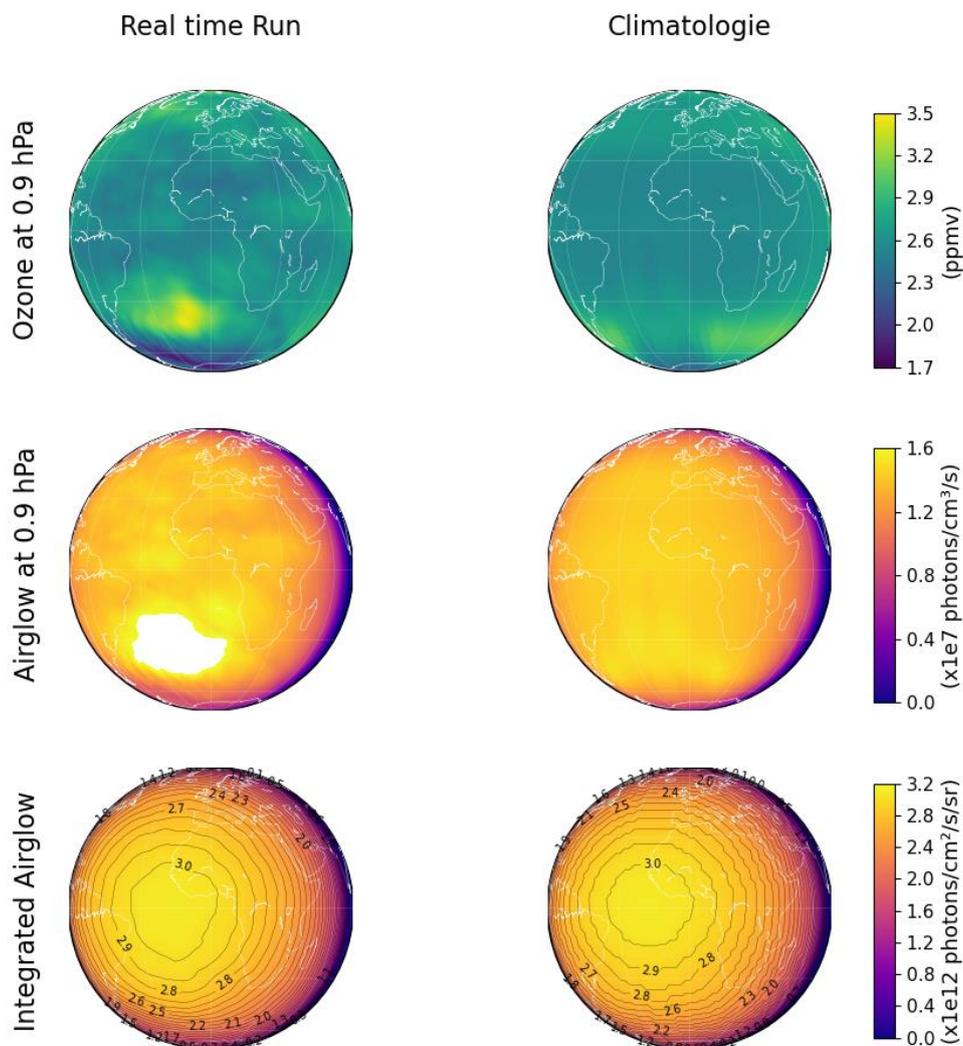


Figure 7.4. Comparaison du run 3D (à gauche) et de la climatologie REPROBUS (à droite) pour le 25 septembre 2007 à 1300UT. En haut : Rapport de mélange d'ozone (ppmv) à 0.9 hPa (environ 50 km). Au centre : Taux d'émission volumique (VER) de $O_2(^1\Delta)$ à 0.9 hPa, en $10^7 \text{ photons.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. En bas : Intensité verticale intégrée de $O_2(^1\Delta)$ en $10^{12} \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{sr}^{-1}$

La Figure 7.4 compare les résultats obtenus le 25 septembre 2007 à 13 UT pour le run 3D et reconstitués à partir de la climatologie. Cet exemple est volontairement très défavorable car le champ d'ozone à 0.9 hPa (où l'émission de $O_2(^1\Delta)$ est la plus intense) montre un maximum local aux hautes latitudes de l'hémisphère sud qui s'écarte notablement de la climatologie du mois de septembre. Ce maximum se répercute sur l'airglow au même niveau pression, qui s'écarte également de la climatologie. Toutefois, on observe que l'intégration verticale de l'airglow amortit largement les variations locales. Seule la forme légèrement ovalisée du maximum d'émission au point subsolaire trahit la présence du maximum local dans l'hémisphère sud à 0.9 hPa. En dépit de ces conditions non-zonales défavorables à l'emploi d'une climatologie zonale dans sa construction, le champ intégré de $O_2(^1\Delta)$ issu de la climatologie reproduit de façon assez satisfaisante celui issu du run 3D.

Du point de vue quantitatif, la Figure 7.5 compare l'airglow calculé par la simulation 3D et celui reconstitué à partir de la climatologie, pour 4 jours de janvier, mars, juillet, et septembre 2007. Aux basses et moyennes latitudes, l'écart entre les prédictions d'airglow est généralement inférieur à 2 %. Le calcul sur l'ensemble de l'année montre un biais moyen nul et une dispersion moyenne à 1-sigma d'environ 1 % jusqu'à 40° de SZA, et de 2 % entre 40° et 70° de SZA. La dispersion entre la climatologie et le run 3D s'accroît jusqu'à 10 % à l'approche de 90° d'angle zénithal du fait de la variation très rapide de l'airglow au lever et au coucher du soleil. Cet écart reste néanmoins acceptable compte-tenu de la très faible émission produite à ces angles élevés.

Néanmoins, on note en Figure 7.5 des écarts parfois importants (supérieurs à 5 %) aux hautes latitudes, en particulier au mois de mars dans l'hémisphère sud et septembre dans l'hémisphère sud. Comme le montre la Figure 7.6, ces écarts sont largement corrélés à des écarts de température entre la climatologie et le résultat du run 3D pour un jour donné. Par exemple, l'excès d'airglow prédit par la climatologie au-dessus de l'Europe le 4 mars 2007 est clairement lié aux températures plus basses prédites par la climatologie du mois de mars. Nous avons montré au Chapitre 6 que cet écart de température entraînait une augmentation de concentration d'ozone et par conséquent d'airglow. Cet écart peut s'expliquer par la perturbation du vortex polaire liée à l'épisode de réchauffement stratosphérique qui a eu lieu fin février 2007. L'effet d'une circulation non zonale est également visible dans l'hémisphère sud au mois de septembre,

où la déformation et l'excursion en latitude du vortex polaire entraîne une différence de température et d'airglow par rapport à la climatologie.

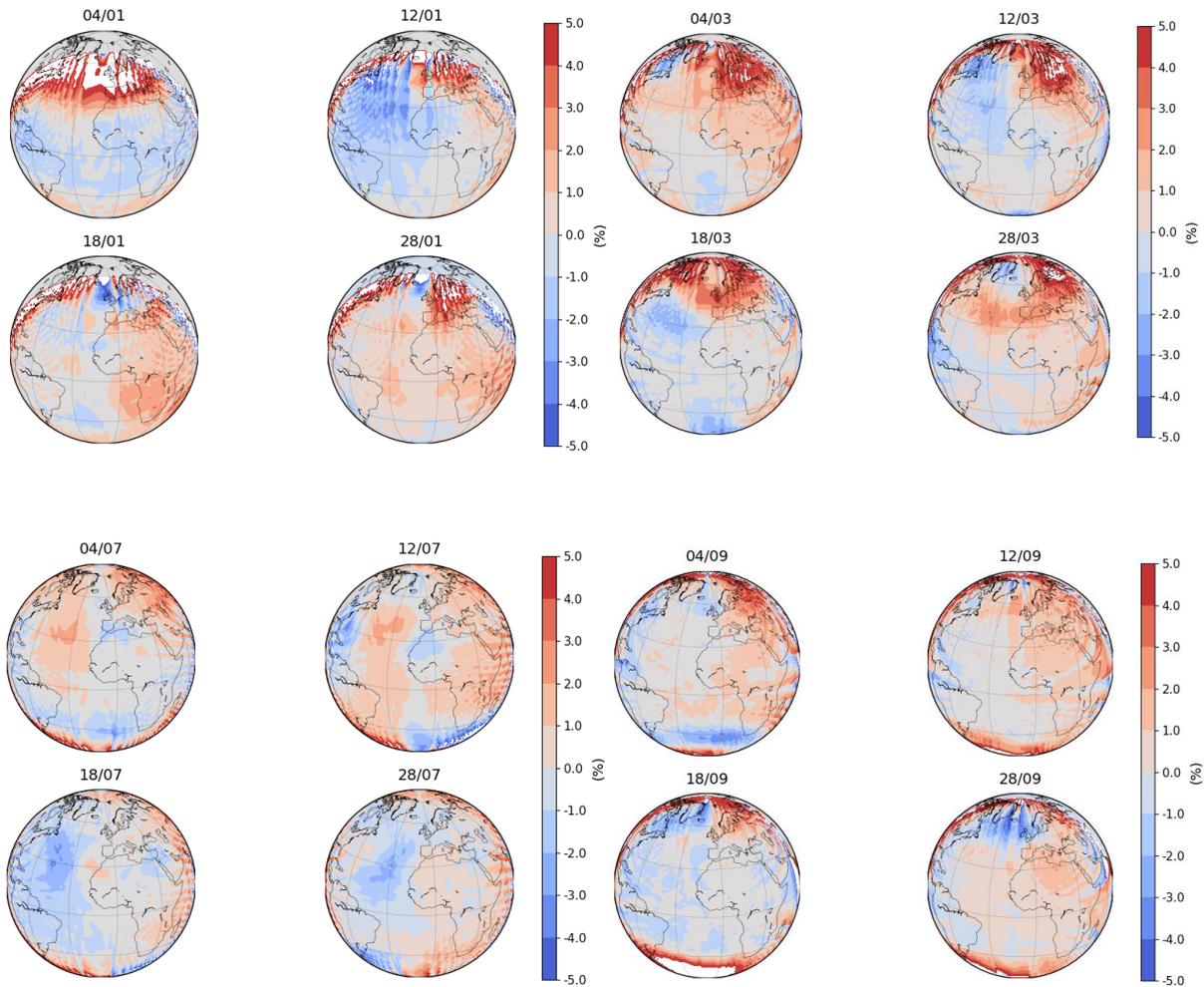


Figure 7.5. Différence relative (%) entre l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ calculé par la simulation 3D de REPROBUS et celui reconstitué à partir de la climatologie, pour différents jours de janvier à septembre 2007 (1300 UT). La différence est calculée comme suit : $(\text{Climato} - \text{Run 3D}) * 100 / \text{Run 3D}$.

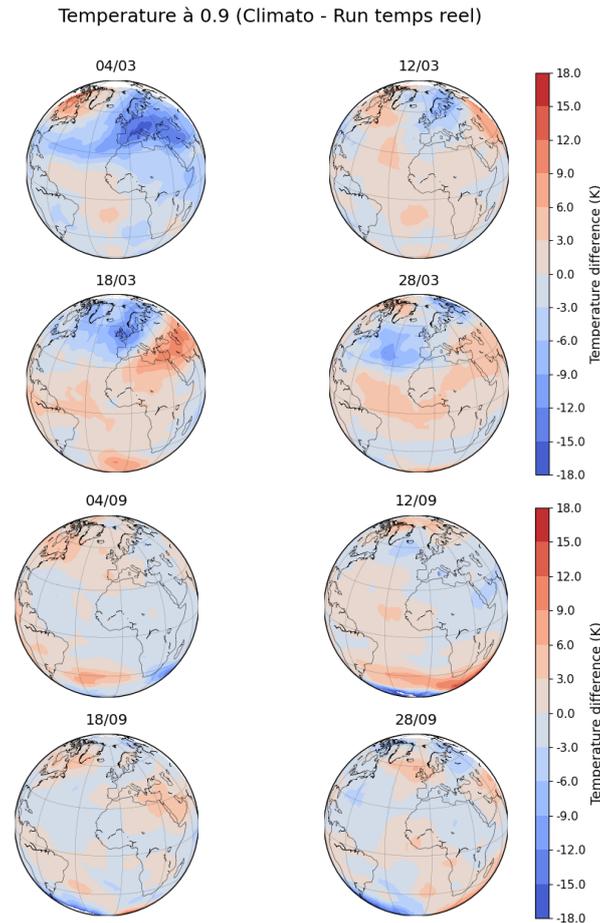


Figure 7.6. Différence de température (K) entre la simulation 3D de REPROBUS et celle de la climatologie pour différents jours de janvier à septembre 2007 (1300 UT). La différence est calculée comme suit : $(\text{Climato} - \text{Run 3D}) * 100 / \text{Run 3D}$.

En conclusion, le calcul de l'airglow à partir d'une climatologie tabulée en fonction du mois, de la latitude, et de l'angle zénithal permet d'avoir une bonne approximation d'un calcul en temps réel (dispersion en général inférieure à 2%). L'usage d'une climatologie peut donc être une solution simple et précise pour la prédiction de l'airglow. Deux réserves doivent cependant être apportées. La première est que la climatologie de l'airglow porte évidemment en elle les mêmes biais que le modèle « complet » qui a été utilisé pour la construire. Le biais négatif de $-4.2 \pm 2.8 \%$ par rapport aux observations que nous avons quantifié au chapitre précédent est donc également présent dans la climatologie. La seconde est que la climatologie étant par nature zonale, tout écart à une situation zonale en termes de température ou d'ozone est potentiellement générateur d'une moindre précision sur l'estimation de l'airglow. Cela peut être particulièrement le cas pendant les épisodes de réchauffement stratosphérique soudain. Nous explorons plus en détail leur impact dans le chapitre suivant.

Chapitre 8 : Etude de l'impact des réchauffements soudains

Les réchauffements stratosphériques soudains sont l'événement dynamique de grande échelle le plus spectaculaire se produisant au sein de la moyenne atmosphère. Ils se caractérisent par des changements rapides et significatifs de la circulation stratosphérique, accompagnés d'une augmentation rapide et importante de la température stratosphérique (40-50 K) dans la région polaire. Lors d'un réchauffement soudain, les vents zonaux du vortex polaire, initialement dirigés d'ouest en est, ralentissent considérablement, voire s'inversent. Ceci entraîne un déplacement du vortex polaire, contenant l'air froid et riche en ozone du pôle d'hiver, vers les latitudes moyennes. Cette intrusion d'air froid et d'ozone peuvent provoquer des variations de température et d'airglow importantes par rapport aux normales de ces latitudes. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer si ces épisodes de réchauffement soudain entraînent des variations d'airglow suffisamment significatives pour être détectables depuis l'espace, et s'ils génèrent des écarts importants entre les observations d'airglow en temps réel et la climatologie établie précédemment.

8.1 Les réchauffements soudains

Comme vu précédemment dans le Chapitre 2, dans l'hémisphère d'hiver, le gradient de température entre les hautes et moyennes latitudes induit par l'absence de rayonnement solaire aux pôles mène à la formation d'un fort courant-jet polaire avec des vents soufflant vers l'ouest, que l'on appelle vortex polaire. Ce vortex polaire se situe généralement autour de 65° de latitude et est globalement centré autour du pôle hiver. Lorsque le vortex est établi, il isole les masses d'air très froides du pôle d'hiver de celles des moyennes latitudes. A la fin de l'hiver et au début du printemps, le vortex polaire disparaît avec le retour du rayonnement solaire, et des vents d'est s'installent jusqu'à l'hiver suivant.

Cependant, de manière sporadique, en hiver et essentiellement dans l'hémisphère nord, il arrive que le vortex polaire soit fortement perturbé. Lorsqu'une onde planétaire troposphérique de forte amplitude se propage verticalement, la circulation stratosphérique (Baldwin et al., 2021 ; Butler et al., 2017 ; Schoeberl, 1978) est perturbée. En conséquence, la température polaire stratosphérique peut augmenter de plusieurs dizaines de degrés (30-40 K) en quelques jours. Les vents d'ouest ralentissent, ou même s'inversent pour devenir des vents d'est (Butler et al.,

2017 ; Maury et al., 2016), ce qui peut entraîner le déplacement ou la rupture du vortex polaire. On parle alors de réchauffements stratosphériques soudains, connus sous le nom de *Sudden Stratospheric Warmings* (SSW) en anglais. Le phénomène des réchauffements soudains a été identifié pour la première fois par Scherhag (1952) à l'aide de mesures réalisées par radiosondage au-dessus de Berlin. Depuis, de nombreuses observations de ce phénomène ont suivi, améliorant notre compréhension générale de sa morphologie.

Les SSW apparaissent en moyenne tous les 2 ans et sont plus fréquents au pôle nord, où ils se produisent environ six fois par décennie (Charlton et Polvani, 2007). Ils sont beaucoup plus rares au pôle sud (van Loon et al., 1973; Butler et al., 2017). En effet, comme l'activité ondulatoire est fortement reliée à la présence d'orographie au sol et de la différence de température terre-mer, la quasi-totalité des échauffements stratosphériques qui ont été observés se sont produits dans l'hémisphère nord. L'hémisphère sud (avec moins de terres émergées) présente des ondes planétaires d'amplitude plus faible (van Loon et al., 1973), et conséquemment un vortex polaire plus fort tout au long de l'hiver, bien que des SSW notables ont été recensés en 2002 et 2019 (Charlton et al., 2005; Rao et al., 2020).

Les SSW sont en général classés dans deux catégories : les SSW majeurs caractérisés par une inversion des vents zonaux à 10 hPa et 60°N (ou 60°S) et une inversion du gradient de température nord-sud à 60°N (ou 60°S) et 10 hPa; et les SSW mineurs, caractérisés par une inversion du gradient de température mais pas des vents zonaux (Butler et al., 2015).

Les SSW ont une influence importante sur la météo hivernale aux latitudes moyennes. Ils provoquent en général des anomalies de température positives au Groenland, à l'est du Canada, en Afrique subtropicale et en Asie, et des anomalies négatives en Eurasie et aux États-Unis. Par exemple, les vagues de froid récentes de février 2018 en Europe et de février 2021 aux États-Unis ont été provoquées par des SSW qui ont eu lieu quelques semaines plus tôt (King et al., 2019; Cohen et al., 2021).

8.2 Simulations de cas de réchauffement soudain

Nous avons choisi d'étudier deux cas récents de réchauffement soudains majeurs qui ont eu lieu respectivement en mars 2016 (Manney et al., 2016 ; Gong et al., 2018) et février 2018 (Rao et al., 2018 ; Karpechko et al., 2018 ; Bouillon et al., 2023), ci-après désignés sous les noms de

SSW2016 et SSW2018. Au début de mars 2016, on assiste à une décélération du vortex polaire qui aboutit à une inversion des vents d'ouest le 5 mars 2016. Au début de février 2018, une décélération rapide de la circulation d'ouest dans la stratosphère polaire a eu lieu, et le 12 février, le vent zonal moyen à 60° N et 10 hPa s'est inversé pour devenir un vent d'est (Karpechko et al., 2018).

Les Figures 8.1 et 8.2 illustrent respectivement les réchauffements soudains SSW2016 et SSW2018 à partir des réanalyses de température ERA5. Selon la morphologie de la circulation au cours de l'événement, les SSW sont généralement classés en deux types : soit division du vortex en deux tourbillons cycloniques séparés (*split*), soit déplacement du vortex hors du pôle vers les latitudes moyennes (*displacement*) (Charlton & Polvani, 2007). Comme le montre la Figure 8.1, le SSW de mars 2016 est associé à un déplacement du vortex polaire. A 10 hPa, on observe que le vortex est poussé vers la région Europe-Atlantique Nord-Amérique du Nord par de l'air chaud venant de l'Asie de l'Est. La différence de phase est notable avec la situation à 0.9 hPa, où le déplacement du vortex intervient plus tôt et à des longitudes différentes de ce qui est observé à 10 hPa. Le 12 mars 2016, les situations à ces deux niveaux sont presque en opposition de phase avec un vortex froid à 0.9 hPa qui se superpose à une masse d'air chaud de nature anticyclonique à 10 hPa. Ces différences s'expliquent par le fait que les réchauffements stratosphériques se produisent tout d'abord dans la haute stratosphère (40-50 km) avant de descendre dans la basse stratosphère (30-20 km). Ainsi les anomalies de température se propagent du haut vers le bas, avec un délai qui peut conduire à des contrastes très marqués entre la haute et basse stratosphère (Baldwin et Dunkerton, 2001; Hitchcock et Simpson, 2014 ; Bouillon et al., 2023).

Le SSW de février 2018 est quant à lui associé à une division du vortex. Celle-ci est effective le 10 février à 10 hPa, sous l'effet de la poussée de deux masses d'air chaud venant de l'Asie et du Groenland (Figure 8.2). A 0.9 hPa, le vortex polaire n'est jamais complètement divisé mais une circulation chaude anticyclonique est visible au-dessus du pôle dès le 4 février, huit jours avant que cela ne soit le cas à 10 hPa.

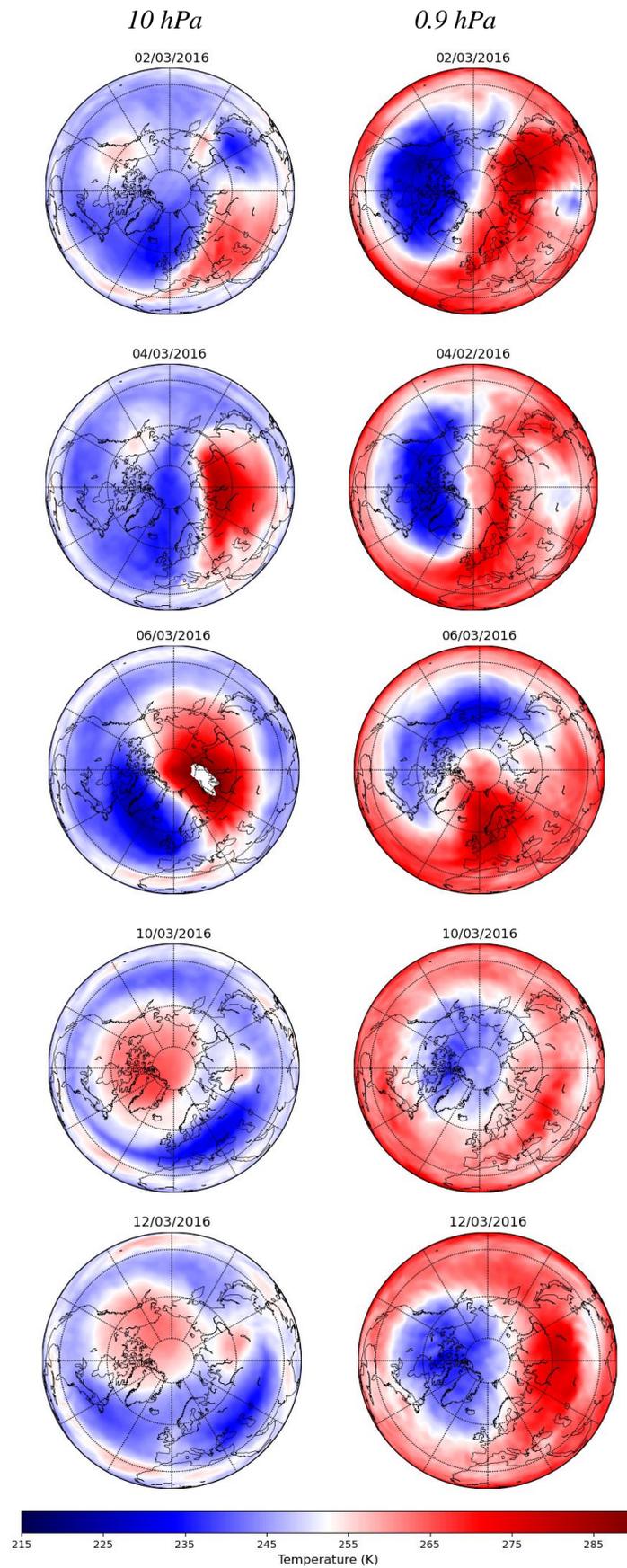


Figure 8.1. Température (K) REPROBUS lors de l'épisode de réchauffement soudain de mars 2016 montrant le déplacement du vortex. (Gauche) à 10 hPa (31 km). (Droite) à 0.9 hPa (49-50km).

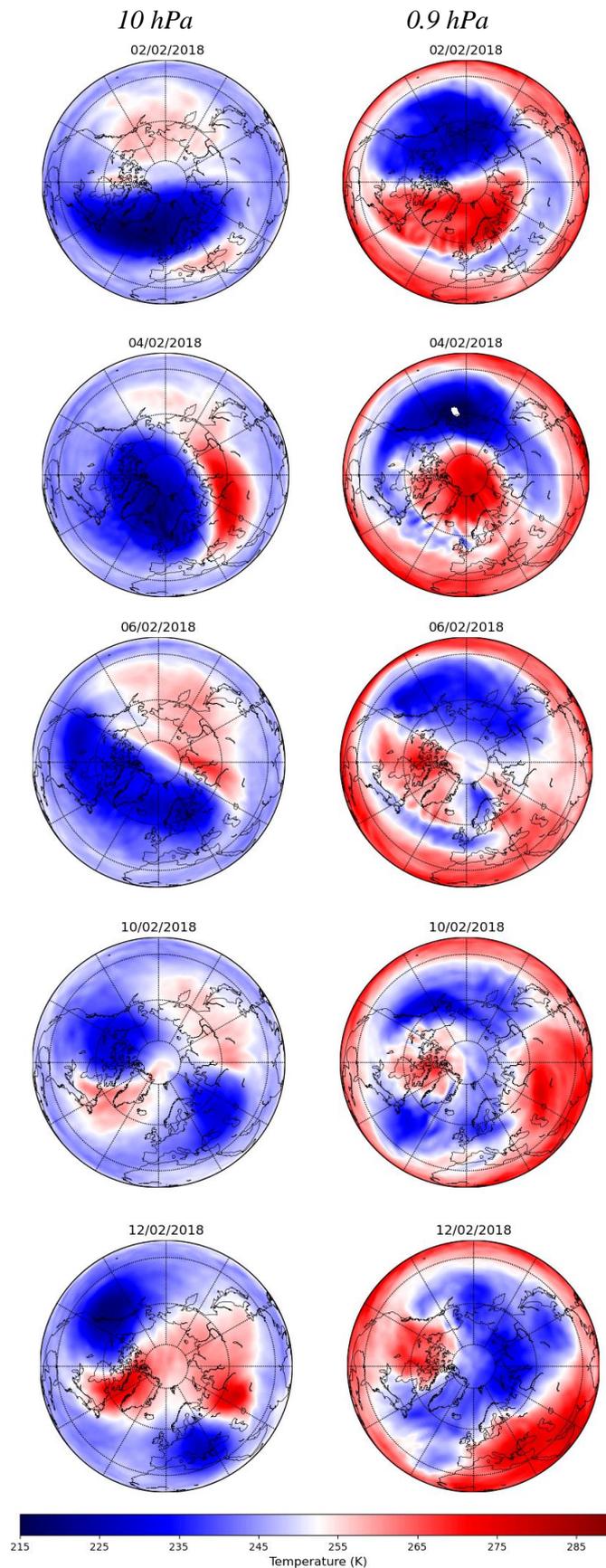


Figure 8.2. Température (K) REPROBUS lors de l'épisode de réchauffement soudain de février 2018 montrant la division du vortex. (Gauche) à 10 hPa (31 km). (Droite) à 0.9 hPa (49-50km).

Les Figures 8.3 et 8.4 présentent les simulations d’ozone et d’airglow de REPROBUS lors des épisodes de réchauffement soudain de mars 2016 et de février 2018. En plus des températures à 10 hPa, pression à laquelle l’airglow est très faible, ces figures présentent également les températures à 0.9 hPa, où l’airglow est maximal. Pour le cas du SSW2016, l’anticorrélation entre la température et l’ozone, discutée au Chapitre 6.3, est très claire à 0.9 hPa. De très forts rapports de mélange d’ozone sont prédits à l’intérieur du vortex polaire lorsque celui-ci est déplacé au-dessus de l’Amérique du Nord, en particulier en début de séquence les 2-4 mars 2016. Le même phénomène est observé pour le SSW2018, où à chaque lobe ou langue d’air froid du vortex correspond un maximum d’ozone à 0.9 hPa, comme par exemple en Atlantique nord et Europe occidentale les 06, 10, et 12 février 2018. Inversement, l’air chaud implique généralement un minimum d’ozone à 0.9 hPa, visible par exemple au-dessus des Etats-Unis le 10 mars 2016 ou sur les Balkans le 18 février 2018.

Ces variations de la quantité d’ozone se répercutent naturellement sur l’airglow calculé par le modèle à 0.9 hPa. A chaque maximum d’ozone correspond un maximum d’airglow, qui sont particulièrement visibles sur l’Amérique du Nord pour le SSW2016, et sur l’Atlantique nord à la fin du SSW2018. Néanmoins la dépendance de l’airglow à l’ozone est toujours convoluée par le taux de photolyse de l’ozone, qui ne dépend lui que de l’angle zénithal. Il ne peut donc y avoir de stricte correspondance entre les champs d’ozone et d’airglow à un instant donné, comme on peut le voir par exemple le 10 février 2018. Du fait du fort pilotage de l’airglow par l’angle zénithal, les variations d’airglow dues à l’ozone pendant un réchauffement soudain sont atténuées aux hautes latitudes (faible photolyse de l’ozone) et exacerbées aux basses latitudes (forte photolyse de l’ozone).

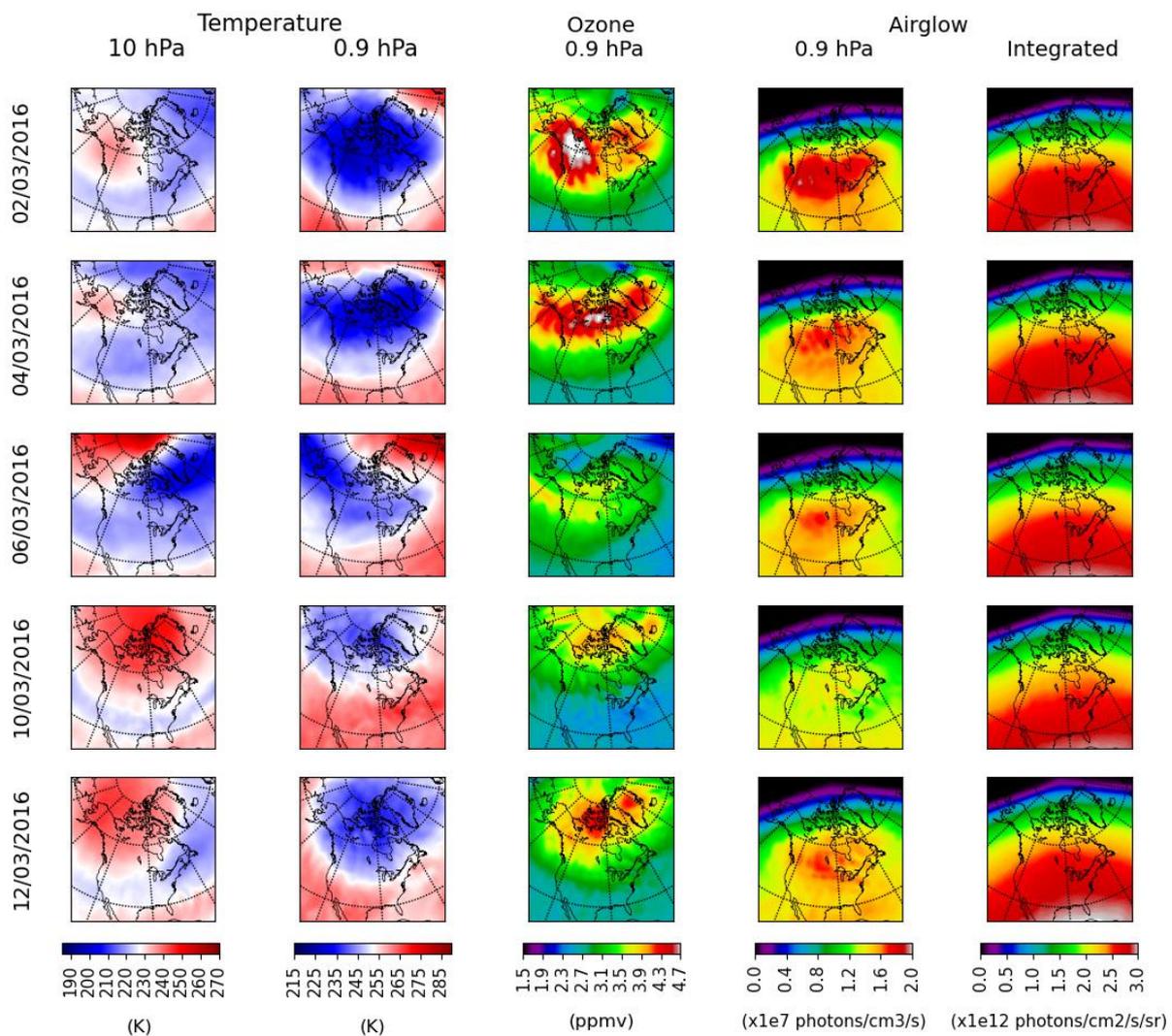


Figure 8.3. Simulation REPROBUS forcée par les réanalyses ERA5 lors de l'épisode de réchauffement soudain de mars 2016. Respectivement de gauche à droite : Température (K) de REPROBUS à 10 hPa (environ 31 km) ; Température (K) de REPROBUS à 0.9 hPa (environ 50 km) ; Rapport de mélange (ppmv) de O_3 à 0.9 hPa calculé par REPROBUS ; VER de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ (photons/cm³/s) à 0.9 hPa calculé par REPROBUS ; L'intensité verticale intégrée de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ (photons/cm²/s/sr) calculée par REPROBUS. Ces résultats sont présentés pour les dates du 2, 4, 6, 10 et 12 mars 2016 (de haut en bas) à 18 UT.

Lorsque l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ est intégré verticalement, les Figures 8.3 et 8.4 montrent que l'impact des réchauffements soudains n'est pas visuellement flagrant, la distribution de l'airglow restant très largement dominée par l'effet de l'angle zénithal. Cela peut s'expliquer par le domaine vertical relativement limité sur lequel un réchauffement soudain produit une variation cohérente du champ d'ozone. L'intégration verticale de l'airglow a pour effet de lisser les perturbations associées au réchauffement soudain, qui comme nous l'avons vu peuvent présenter des morphologies quasi-opposées à différents niveaux de l'atmosphère moyenne. Les

mêmes perturbations s'additionnent donc peu suivant la verticale. On peut néanmoins évaluer quantitativement l'écart à la climatologie de l'airglow établie au Chapitre 7 lorsque la circulation polaire subit un réchauffement soudain. Cet exercice est réalisé pour les cas SSW2016 et SSW2018 dans la section suivante.

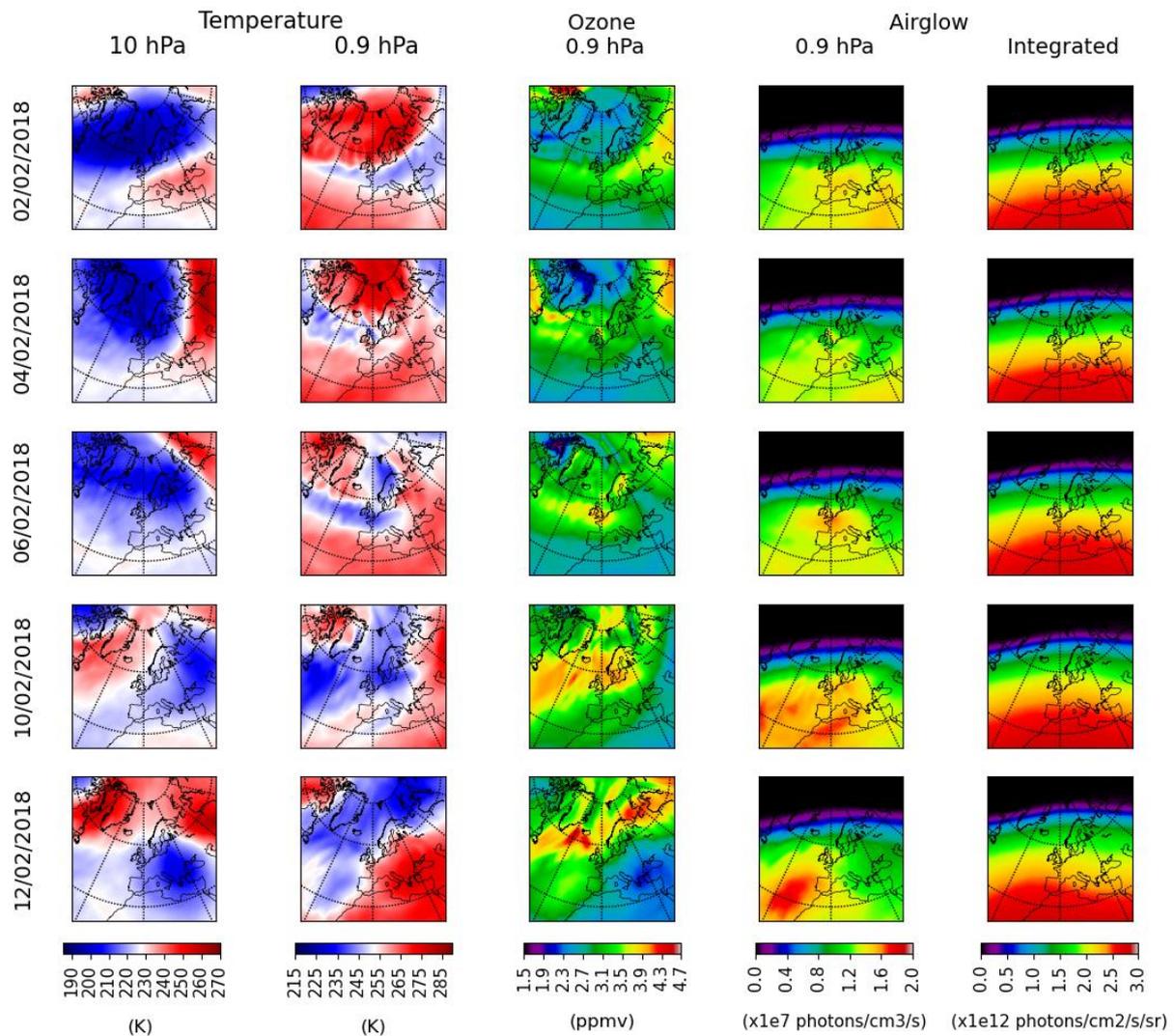


Figure 8.4. Simulation REPROBUS forcée par les réanalyses ERA5 lors de l'épisode de réchauffement soudain de février 2018. Respectivement de gauche à droite : Température (K) de REPROBUS à 10 hPa (environ 31 km) ; Température (K) de REPROBUS à 0.9 hPa (environ 50 km) ; Rapport de mélange (ppmv) de O_3 à 0.9 hPa calculé par REPROBUS ; VER de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ (photons/cm³/s) à 0.9 hPa calculé par REPROBUS ; L'intensité verticale intégrée de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ (photons/cm²/s/sr) calculée par REPROBUS. Les résultats sont présentés pour les dates du 2, 4, 6, 10 et 12 février 2018 (de haut en bas) à 12 UTC.

8.3 Comparaison avec la climatologie

Les Figures 8.5 et 8.6 présentent, pour l’ozone et l’airglow, les différences entre les distributions calculées par REPROBUS et celles reconstruites à partir de la climatologie établie au Chapitre 7, lors des épisodes de réchauffement soudain stratosphérique SSW2016 et SSW2018.

A 0.9 hPa, on note pour les deux cas étudiés ici, des écarts d’ozone à la climatologie qui peuvent atteindre +30 à +40 % dans les régions où de fortes quantités d’ozone sont déplacées du pôle vers des latitudes plus basses. Ces écarts d’ozone se répercutent naturellement sur l’airglow, dans environ les mêmes proportions. Pour le cas SSW2018, les faibles quantités d’ozone au-dessus des Balkans le 12 février 2018 se traduisent également par un écart d’airglow d’environ -25 % par rapport à la climatologie à 0.9 hPa.

Pour les raisons évoquées dans la section précédente, l’intégration verticale de l’airglow a pour effet de réduire l’impact des réchauffements soudains, et donc de réduire également l’écart à la climatologie de l’airglow. En dehors des zones proches du terminateur solaire, où des écarts importants peuvent être rencontrés mais concernent des émissions de $O_2(^1\Delta)$ faibles, les écarts maximaux à la climatologie calculés pour les cas SSW2016 et SSW2018 sont de l’ordre de ± 10 %. Ces écarts sont donc cinq fois supérieurs à la dispersion moyenne de 2 % observée entre l’airglow calculé par un 3D en temps réel et la climatologie (Chapitre 7).

En conclusion, les réchauffements soudains peuvent impliquer des valeurs d’airglow qui s’écartent fortement de la climatologie (+40 % sur les cas étudiés ici) aux niveaux de pression où l’airglow est typiquement maximal, dans la haute stratosphère et basse mésosphère. Ces variations sont facilement détectables par un instrument spatial opérant en visée au limbe et capable de mesurer le profil d’airglow. En visée nadir, l’impact des réchauffements soudains sur l’airglow intégré verticalement est réduit mais un écart de 10 % entre l’airglow inversé par MicroCarb et celui de l’apriori issu de la climatologie REPROBUS peut alerter sur la présence probable d’un réchauffement stratosphérique.

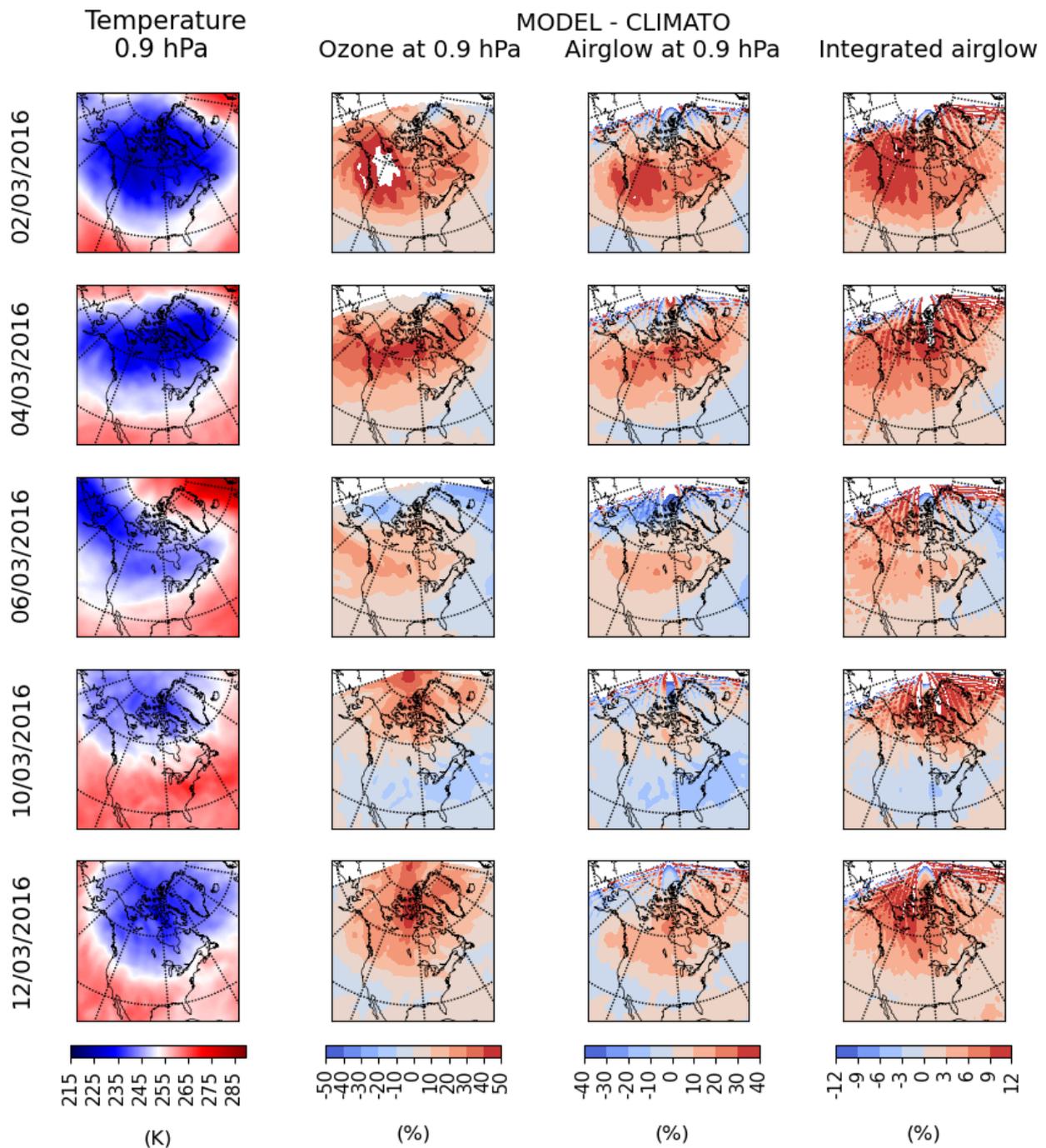


Figure 8.5. Simulations REPROBUS forcées par les réanalyses ERA5 lors de l'épisode de réchauffement soudain de mars 2016. Respectivement de gauche à droite : Température de REPROBUS à 0.9 hPa (environ 50 km) ; Différence relative de l'ozone à 0.9 hPa calculé par REPROBUS en temps réel et la climatologie ; Différence relative de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ à 0.9 hPa calculé par REPROBUS et la climatologie ; Différence relative de l'intensité verticale intégrée de $O_2(^1\Delta)$ calculé par REPROBUS et la climatologie. Ces résultats sont présentés pour les dates du 2, 4, 6 et 12 février 2016 (de haut en bas) à 18 UT. Les différences sont calculées comme suit : $(\text{Simulation en temps réel} - \text{Climatologie}) * 100 / \text{Climatologie}$.

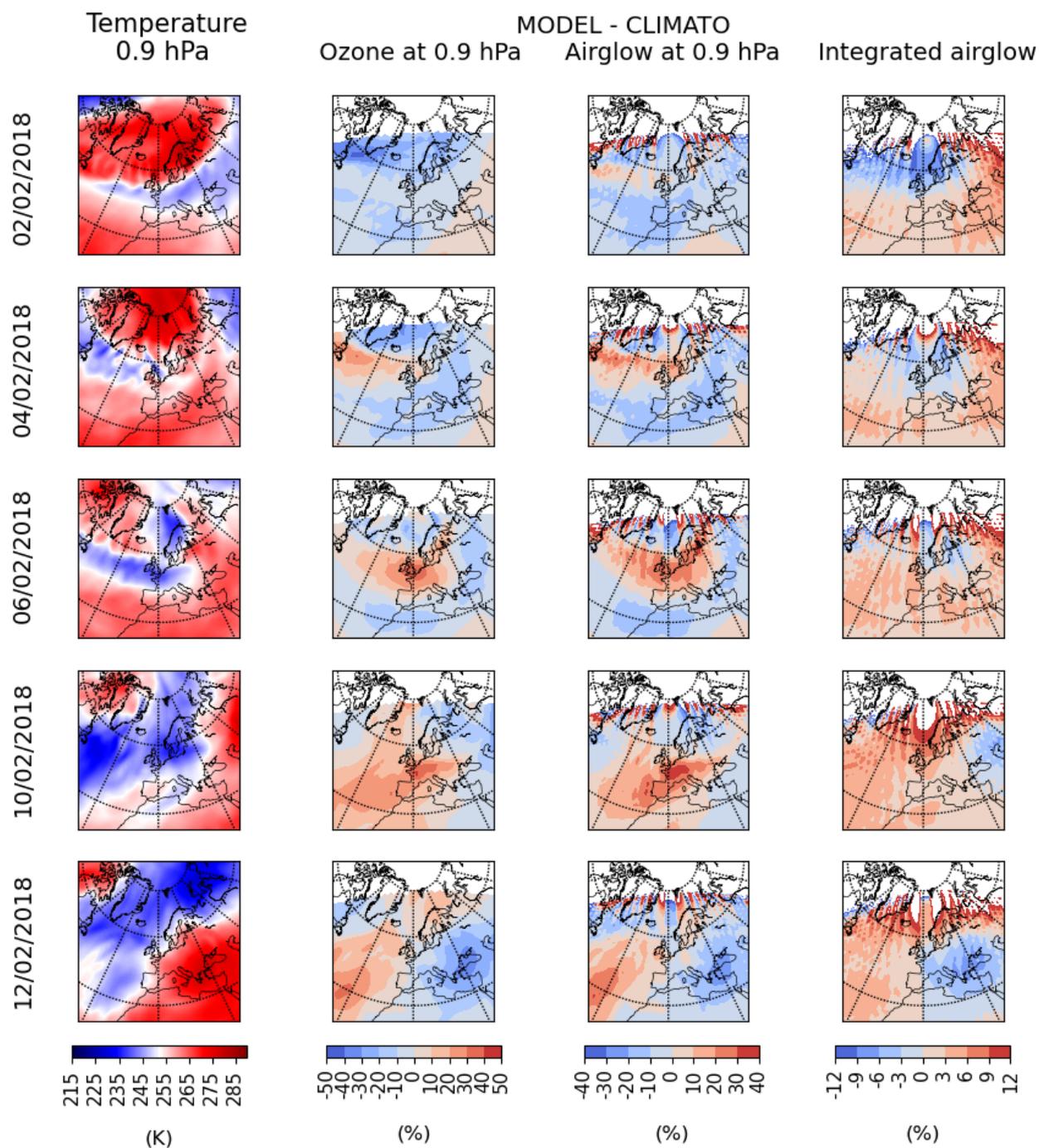


Figure 8.6. Simulations REPROBUS forcées par les réanalyses ERA5 lors de l'épisode de réchauffement soudain de février 2018. Respectivement de gauche à droite : Température de REPROBUS à 0.9 hPa (environ 50 km) ; Différence relative de l'ozone à 0.9 hPa calculé par REPROBUS et la climatologie ; Différence relative de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ à 0.9 hPa calculé par REPROBUS et la climatologie ; Différence relative de l'intensité verticale intégrée de $O_2(^1\Delta)$ calculé par REPROBUS et la climatologie. Ces résultats sont présentés pour les dates du 2, 4, 6 et 12 février 2018 (de haut en bas) à 12 UT. Les différences sont calculées comme suit : $(\text{Simulation en temps réel} - \text{Climatologie}) * 100 / \text{Climatologie}$.

Chapitre 9 : Conclusion et perspectives

Nous avons conduit dans cette thèse une analyse exhaustive de notre compréhension quantitative de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$. Notre démarche s'est essentiellement appuyée sur un nouveau modèle d'airglow de $O_2(^1\Delta)$, intégré au modèle global de chimie-transport tridimensionnel REPROBUS.

Dans la partie supérieure du profil d'airglow de $O_2(^1\Delta)$, nous avons montré que le modèle dans sa version nominale présentait une forte sous-estimation de l'airglow. Ce déficit est maximal autour de 60 km, où REPROBUS calcule une émission inférieure de -25 à -30 % à celle mesurée par l'instrument SABER. Ce fort biais est présent à tous les angles zénithaux et ne présente pas de variation marquée avec la saison. Il est de plus conforme au biais observé par Bertaux et al. (2020) par rapport aux données SCIAMACHY. La sous-estimation de l'émission de $O_2(^1\Delta)$ à 1.27 μm dans la haute stratosphère et basse mésosphère est donc un caractère robuste de notre modèle lorsqu'il est forcé par les analyses ECMWF opérationnelles en 2007.

Nous avons calculé l'airglow $O_2(^1\Delta)$ intégré verticalement pour reproduire les conditions d'observation de MicroCarb ou de tout autre instrument couvrant la bande de 1.27 μm en géométrie nadir. Lorsque notre modèle est forcé par les analyses ECMWF opérationnelles en 2007, l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ est sous-estimé en moyenne de -11.0 ± 2.7 % par rapport aux mesures SABER.

Sur la base des données MLS et SABER, nous avons établi que la sous-estimation de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ était associée à un déficit significatif d'ozone dans le modèle, particulièrement marqué (-20 % à -30 %) près de la stratopause et dans la basse mésosphère (45-60 km). Nous avons d'abord montré que le déficit d'ozone mésosphérique n'était pas attribuable à une surestimation des radicaux HO_x . En effet, REPROBUS montre plutôt une légère sous-estimation de ces radicaux, ce qui est en accord avec d'autres études. Nous avons également écarté l'initialisation de l'ozone ou une représentation incorrecte de la vapeur d'eau dans REPROBUS comme cause majeure du déficit d'ozone. Modifier les constantes cinétiques de la photochimie des HO_x , dans l'intervalle de leur incertitude estimée, ne permet pas non plus de réduire le déficit d'ozone dans des proportions suffisantes. Enfin, l'augmentation de la résolution spectrale des calculs de photodissociation, ou encore l'implémentation dans

REPROBUS de la production de $O(^1D)$ par photolyse de O_2 dans le continuum de Shumann-Runge, ne modifie l'ozone et l'airglow que très marginalement.

Finalement, nous avons pu établir que le déficit d'ozone dans la mésosphère était dû aux températures trop élevées (+15K) des analyses ECMWF utilisées pour alimenter REPROBUS. L'utilisation des réanalyses ERA5, dont les températures sont plus basses et en meilleur accord avec les observations, permet de ralentir à la fois les cycles catalytiques des HO_x et la réaction de perte des O_x par le cycle de Chapman. Ces deux facteurs combinés conduisent à une élimination presque totale du déficit d'ozone dans la basse mésosphère, qui s'établit désormais à environ -5 % par rapport aux mesures MLS.

Dans la stratosphère, autour de 35-45 km, il persiste en revanche un biais négatif d'ozone d'environ -10 % à -15 % par rapport aux observations. Le déficit "historique" d'ozone dans la moyenne stratosphère, relevé par de nombreuses études dans le passé, n'est donc pas résolu par l'utilisation des données cinétiques les plus récentes, et semble toujours d'actualité. Pour tenter de le corriger, nous avons testé la production supplémentaire d'ozone par l'oxygène vibrationnellement excité, comme théorisé par Price et al. (1993). En augmentant l'ozone de près de 10 % dans la plage d'altitude souhaitée, ce processus demeure une solution attrayante au déficit d'ozone modélisé dans la stratosphère, qu'il faudra néanmoins étayer dans le futur par des données de laboratoire plus complètes.

L'augmentation de l'ozone mésosphérique consécutive à l'utilisation des réanalyses ERA5 diminue la sous-estimation de l'airglow par REPROBUS de près d'un facteur trois : en moyenne globale et annuelle, la différence entre REPROBUS et SABER s'établit à -4.2 ± 2.8 %. Cette différence peut même être réduite jusqu'à -1.6 ± 2.9 % lorsqu'on introduit la production d'ozone par l'oxygène vibrationnellement excité. Il est donc clair que l'usage de températures précises dans la mésosphère est un facteur clé pour une estimation précise de l'airglow de $O_2(^1\Delta)$ par un modèle photochimique. Le fait que ces différences restent négatives peut être attribué au déficit résiduel d'ozone et de $O_2(^1\Delta)$ autour de 35-45 km, évoqué précédemment.

Les futures missions spatiales utilisant la bande de $1.27 \mu m$ pour mesurer la colonne d'air et, comme produit final, le rapport de mélange de CO_2 , pourraient ne pas avoir la résolution spectrale nécessaire pour séparer l'émission et l'absorption de $O_2(^1\Delta)$. Dans ce cas, un modèle de chimie-transport similaire à celui utilisé ici sera nécessaire pour calculer l'émission théorique de $O_2(^1\Delta)$ et la soustraire des spectres observés. Notre travail montre donc qu'une

attention particulière doit être accordée à la précision des températures mésosphériques utilisées pour ce calcul. Comme les analyses météorologiques souffrent cruellement d'un manque de données assimilées dans la mésosphère, la qualité du modèle de prévision météorologique sous-jacent (IFS dans le cas de l'ECMWF) dans cette région joue un rôle décisif dans la qualité de la représentation de l'émission de $O_2(^1\Delta)$.

Enfin, nous avons construit une climatologie de l'émission de $O_2(^1\Delta)$. Tabulée en angle zénithal, mois, et latitude, elle pourra être utilisée comme information a priori dans l'algorithme de restitution du spectre d'émission de $O_2(^1\Delta)$ par MicroCarb. Pour un point de mesure éloigné du terminateur solaire, l'écart à 1 sigma entre l'airglow prédit par la climatologie et celui calculé par une simulation 3D en temps réel est généralement inférieur à 2 %. En cas de circulation fortement non-zonale, comme dans les cas de réchauffements soudains étudiés ici, un écart de l'ordre de 10 % peut être atteint sur l'airglow intégré verticalement.

Les perspectives que l'on peut envisager en prolongement direct de cette thèse pourraient s'organiser selon les axes suivants :

- Les oxydes d'azote (NO_x) sont les principaux destructeurs d'ozone aux altitudes où le déficit d'ozone "historique" est constaté dans les modèles. Or, en dépit de mesures abondantes effectuées par de nombreux instruments spatiaux (SCIAMACHY, MIPAS, ACE, etc.), la littérature récente concernant le bilan des oxydes d'azote et la qualité de leur restitution par les modèles est étonnamment peu fournie. L'aptitude de la cinétique actuelle à reproduire les NO_x observés apparaît donc comme une piste prioritaire à explorer pour une amélioration supplémentaire de l'ozone et de $O_2(^1\Delta)$ à 35-45 km.
- Au regard des résultats prometteurs obtenus lorsqu'on considère la formation d'ozone à partir de l'oxygène vibrationnellement excité $O_2(^3\Sigma_g, v \geq 26)$, un travail de laboratoire dédié est également une priorité pour confirmer ou infirmer un mécanisme qui reste aujourd'hui encore relativement spéculatif.
- En dépit de résultats globalement satisfaisants, des imperfections subsistent dans la modélisation des radicaux hydrogénés HO_x . On peut citer par exemple le déficit de HO_x au sommet du modèle (70-80 km) par rapport à MLS, qui coïncide étonnamment avec avec une surestimation de H_2O . Un approfondissement logique du travail entamé

dans cette thèse consisterait en une étude détaillée de la photochimie des HO_x dans la haute mésosphère, en tirant parti des mesures simultanées de OH, HO₂, H₂O, et de la température par l'instrument MLS.

- Enfin, la mise en orbite de MicroCarb en 2025 offre la perspective prometteuse d'une nouvelle cartographie, en temps quasi réel, de l'émission de O₂(¹Δ) à 1.27 μm. La comparaison entre l'a priori de l'airglow calculé par REPROBUS et celui effectivement inversé par l'instrument sera un prolongement direct des travaux présentés dans cette thèse, qui devrait contribuer à améliorer encore notre compréhension des processus photochimiques et dynamiques de la haute stratosphère et basse mésosphère.

Annexe:

Three-Dimensional Modeling of the $O_2(^1\Delta)$ Dayglow:
Dependence on Ozone and Temperatures.

**Mouhamadou Makhtar Ndiaga Diouf, Franck Lefèvre, Alain Hauchecorne,
Jean-Loup Bertaux.**

Publié dans le *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*,

Avril 2024

JGR Atmospheres

RESEARCH ARTICLE

10.1029/2023JD040159

Three-Dimensional Modeling of the $O_2(^1\Delta)$ Dayglow: Dependence on Ozone and TemperaturesMouhamadou Makhtar Ndiaga Diouf¹, Franck Lefèvre¹, Alain Hauchecorne¹, and Jean-Loup Bertaux¹¹LATMOS, CNRS, Sorbonne Université, UVSQ Université Paris-Saclay, Paris, France

Key Points:

- Three-dimensional simulations of the $O_2(^1\Delta)$ dayglow at 1.27 μm are compared to satellite data
- The model and observations show that O_3 and $O_2(^1\Delta)$ near the stratopause and in the lower mesosphere are anti-correlated with temperature
- The $O_2(^1\Delta)$ brightness at 1.27 μm calculated with reanalyzed temperatures is on average $-4.2 \pm 2.8\%$ lower than the observations

Correspondence to:

M. M. N. Diouf,
mouhamadou.diouf@latmos.ipsl.fr

Citation:

Diouf, M. M. N., Lefèvre, F., Hauchecorne, A., & Bertaux, J.-L. (2024). Three-dimensional modeling of the $O_2(^1\Delta)$ dayglow: Dependence on ozone and temperatures. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 129, e2023JD040159. <https://doi.org/10.1029/2023JD040159>Received 6 OCT 2023
Accepted 18 MAR 2024

Abstract Future space missions dedicated to measuring CO_2 on a global scale can make advantageous use of the O_2 band at 1.27 μm to retrieve the air column. The 1.27 μm band is close to the CO_2 absorption bands at 1.6 and 2.0 μm , which allows a better transfer of the aerosol properties than with the usual O_2 band at 0.76 μm . However, the 1.27 μm band is polluted by the spontaneous dayglow of the excited state $O_2(^1\Delta)$, which must be removed from the observed signal. We investigate here our quantitative understanding of the $O_2(^1\Delta)$ dayglow with a chemistry-transport model. We show that the previously reported -13% deficit in $O_2(^1\Delta)$ dayglow calculated with the same model is essentially due to a -20% to -30% ozone deficit between 45 and 60 km. We find that this ozone deficit is due to excessively high temperatures ($+15$ K) of the meteorological analyses used to drive the model in the mesosphere. The use of lower analyzed temperatures (ERA5), in better agreement with the observations, slows down the hydrogen-catalyzed and Chapman ozone loss cycles. This effect leads to an almost total elimination of the ozone and $O_2(^1\Delta)$ deficits in the lower mesosphere. Once integrated vertically to simulate a nadir measurement, the deficit in modeled $O_2(^1\Delta)$ brightness is reduced to $-4.2 \pm 2.8\%$. This illustrates the need for accurate mesospheric temperatures for a priori estimations of the $O_2(^1\Delta)$ brightness in algorithms using the 1.27 μm band.

Plain Language Summary Future space missions dedicated to measuring CO_2 in the atmosphere can make advantageous use of the O_2 absorption band at 1.27 μm . Indeed, the 1.27 μm band is close to the wavelengths where CO_2 absorbs the solar radiation, which allows more precise calculations. However, the 1.27 μm band is polluted by the spontaneous infrared emission of O_2 in its excited state called $O_2(^1\Delta)$, which occurs in the upper atmosphere and must be removed from the observed signal. We investigate here our understanding of the $O_2(^1\Delta)$ emission with a chemistry-transport model. When compared to observations, there is a -13% deficit in $O_2(^1\Delta)$ in our model. We find that this deficit is due to excessively high temperatures ($+15$ K) used in the calculations. The use of temperatures more in line with the observations slows down the ozone-destroying chemical cycles, which leads to an almost total elimination of the $O_2(^1\Delta)$ deficit. Once integrated vertically to simulate a satellite measurement, the deficit in modeled $O_2(^1\Delta)$ brightness is reduced to $-4.2 \pm 2.8\%$. This illustrates the need for accurate temperatures in the middle atmosphere for a reliable prediction of the $O_2(^1\Delta)$ emission occurring in the 1.27 μm band.

1. Introduction

In order to map, on a global scale, the sources and sinks of CO_2 , the French national center for space studies (CNES) will launch in late 2025 the MicroCarb space mission (Pasternak et al., 2017). The mission builds on a high spectral resolution infrared grating spectrometer aboard a microsatellite and will be launched on a 10:30 hr descending node heliosynchronous orbit. Spaceborne measurement of the CO_2 mixing ratio usually relies on the determination of the CO_2/O_2 column ratio. Up to now, instruments dedicated to that objective, such as OCO-2 (Frankenberg et al., 2015) and GOSAT (Kuze et al., 2016), have retrieved the CO_2 and O_2 columns respectively from the CO_2 absorption bands at 1.6 and 2.0 μm , and the O_2 absorption band at 0.76 μm . However, the spectral distance between the so-called A band of O_2 at 0.76 μm and the CO_2 absorption band at 1.6 μm introduces significant uncertainties. Indeed, the spectral variations of the aerosol optical properties between 0.76 and 1.6 μm may lead to optical paths that are substantially different for the photons in those two bands. Moreover, this O_2 A band is generally strong and largely saturated causing challenges on the radiative transfer modeling (Drouin et al., 2017).

The innovation in the MicroCarb mission is the addition of the O_2 absorption band centered at 1.27 μm , closer to the CO_2 bands. Absorption lines in this band are also weaker than those in the 0.76 μm band, improving the

© 2024. The Authors.
This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

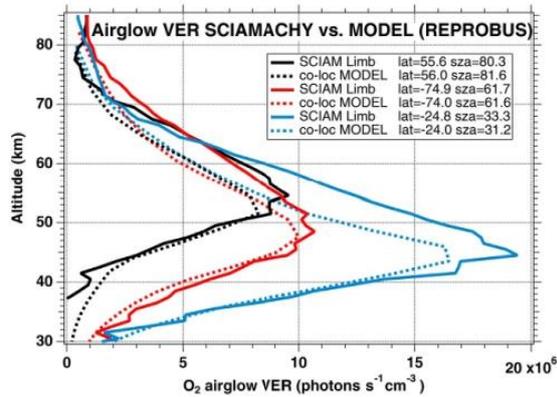
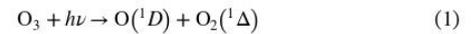
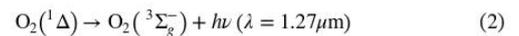


Figure 1. Example of the $O_2(^1\Delta)$ volume emission rate (photons $cm^{-3} s^{-1}$) observed by SCIAMACHY and calculated by the REPROBUS model for 3 January 2007. Three profiles are drawn at solar zenith angles (SZA) of about 30° , 60° , and 80° , indicated in the legend. The SCIAMACHY profiles are plotted as solid lines and the colocated REPROBUS profiles are plotted as dashed lines. From Bertaux et al. (2020).

accuracy of radiative transfer modeling. However, the band at $1.27 \mu m$ is polluted by the spontaneous emission of O_2 in its excited state $O_2(^1\Delta)$, which is produced essentially by the photodissociation of ozone (O_3) molecules (Mlynczak et al., 1993):



The dayglow at $1.27 \mu m$ occurs mainly at altitudes above 40 km, when the first excited state $O_2(^1\Delta)$ relaxes spontaneously to its ground state $O_2(^3\Sigma_g^-)$:



The $O_2(^1\Delta)$ dayglow at $1.27 \mu m$ is one of the most intense lines measured in the atmosphere of telluric planets. It has been observed from satellites instruments such as the Solar Mesosphere Explorer (SME) (Thomas et al., 1984), the Optical Spectrograph and InfraRed Imager System (OSIRIS) spectrometer onboard ODIN (Llewellyn et al., 2004), the SCIAMACHY spectrometer onboard ENVISAT (Bovensmann et al., 1999; Burrows et al., 1995; Zarboon et al., 2018), or SABER onboard TIMED (Mlynczak et al., 2007; Russell et al., 1999) etc. It has also been observed from aircraft (Noxon and Vallance Jones, 1962), from rockets (Evans et al., 1968; Jones & Welker, 1970), and from the ground (Sandor et al., 1997).

The contamination by the $O_2(^1\Delta)$ dayglow is the reason why, up to now, the band at $1.27 \mu m$ has not been used by CO_2 monitoring space missions. Recently, Bertaux et al. (2020) have found that the performance of MicroCarb allowed distinguishing the airglow from the absorption spectrum with great accuracy. Thus, it was decided to include the $1.27 \mu m$ band in the instrument design. To carry out the separation of the absorption and emission of O_2 , MicroCarb will use a priori quantitative information on the $O_2(^1\Delta)$ dayglow calculated by the REPROBUS chemistry-transport model (Lefevre et al., 1994) driven by operational ECMWF analysis of wind and temperature. However, Bertaux et al. (2020) also found that the REPROBUS model consistently underestimated the vertically integrated $O_2(^1\Delta)$ emission by about 13% relative to the measurements of SCIAMACHY in nadir mode. When compared to the limb observations of SCIAMACHY, the discrepancy between the model and the observations is essentially located between 40 and 70 km (Figure 1). In this layer straddling the upper stratosphere and lower mesosphere, REPROBUS underestimates the $O_2(^1\Delta)$ dayglow by 10%–45%, the maximum deficit being found just above the stratopause around 57 km in the tropics. Bertaux et al. (2020) attributed this discrepancy to the ozone deficit noted in the model relative to the measurements of the GOMOS instrument onboard ENVISAT. This result is reminiscent of the early work of Sandor et al. (1997), who compared measurements of the $O_2(^1\Delta)$ airglow obtained with the National Radio Astronomy Observatory (NRAO) in January 1992 to a one-dimensional photochemical model (Siskind et al., 1995). They also found that their model underpredicted $O_2(^1\Delta)$ by an average of 17% (ranging from 3% to 33%) between 50 and 70 km. Sandor et al. (1997) pointed out that the underestimation of the $O_2(^1\Delta)$ airglow was consistent with the underestimation of the amount of ozone calculated by their model in the mesosphere.

The objective of this work is to investigate the deficit in the modeled $O_2(^1\Delta)$ dayglow diagnosed by Bertaux et al. (2020). As ozone photolysis is the main source of the $O_2(^1\Delta)$ dayglow, we first conduct a quantitative study of the ozone calculated by the model in the upper stratosphere and mesosphere, which is compared to satellite ozone observations. We then look at the impact of temperature on mesospheric ozone, and reanalyze the historical problem of the ozone deficit in the models at 40–45 km (Butler, 1978; Eluszkiewicz & Allen, 1993). Finally, we compare the $O_2(^1\Delta)$ dayglow calculated with an optimized simulation to observations by the SABER instrument.

2. Model Description

2.1. The REPROBUS Chemistry-Transport Model

Here we use the latest version of the REPROBUS three-dimensional Chemistry-Transport Model (CTM). This model was initially described in Lefevre et al. (1994, 1998) but has been profoundly reworked since these early

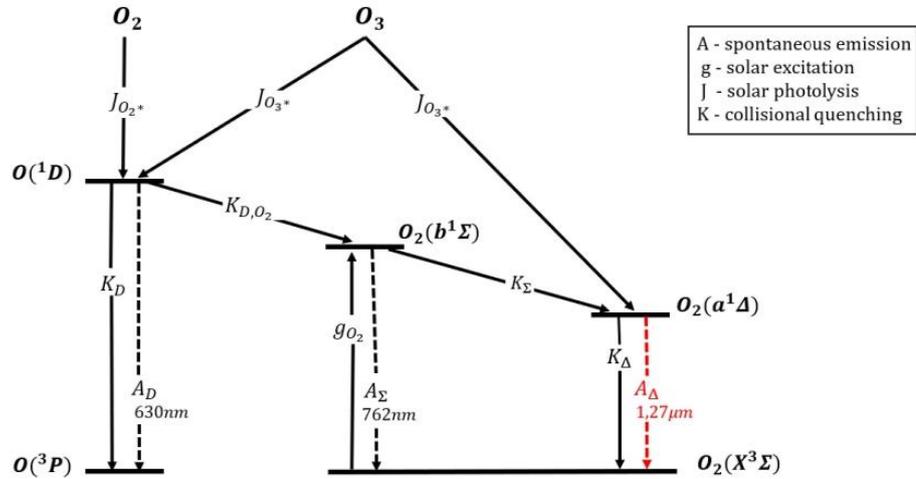


Figure 2. Illustration of the mechanisms resulting in the $O_2(^1\Delta)$ dayglow at 1.27 μm (in red) implemented in the model. Adapted from Mlynczak et al. (1993).

studies. In particular, REPROBUS has adopted the adaptive semi-implicit scheme (ASIS) developed by Cariolle et al. (2017) to solve the ordinary differential equation systems associated with the time evolution of the species concentrations. This solver strictly conserves mass and does not require a priori hypothesis on the lifetime of chemical tracers or species lumping. The description of stratospheric and mesospheric chemistry is comprehensive. It takes into account the densities of 58 species, by means of 125 reactions (gas-phase and heterogeneous) and 63 photodissociations. As in Lefèvre et al. (1998), photodissociation frequencies are precalculated by the TUV radiative model (Madronich & Flocke, 1998), which are then stored in a four-dimensional lookup table expressed as a function of altitude, SZA, ozone column and albedo. The chemical rate constants and absorption cross-sections are in general those recommended by the latest JPL compilation (Burkholder et al., 2019). Regarding transport, all species are advected separately using the semi-Lagrangian scheme of Williamson and Rasch (1989).

The temperatures and winds that drive the photochemistry and transport in the model are taken from the 3-hourly ECMWF analysis. In the configuration used here, the horizontal resolution of REPROBUS is 2° latitude \times 2° longitude and its vertical domain extends from the ground to 0.01 hPa (about 80 km). The vertical levels are discretized in the same way as the analysis used to drive the model: for the year 2007 considered here, REPROBUS has 91 hybrid pressure levels as the ECMWF analysis that was operational for that year. This leads to a vertical resolution of about 0.5 km in the lower stratosphere, 2 km in the upper stratosphere, and 3 km in the mesosphere. When using the ECMWF ERA5 reanalysis (Herbach et al., 2020) for the same year, the model has 137 pressure levels and the vertical resolution is respectively increased to about 0.3, 1, and 2.5 km. The vertical coverage of the ERA5 analyses is identical to the operational version and extends from the surface to 0.01 hPa.

2.2. Implementation of the $O_2(^1\Delta)$ Photochemistry

The comprehensive chain of production and loss mechanisms of $O_2(^1\Delta)$ leading to the airglow at 1.27 μm has been implemented in REPROBUS (Figure 2). Table 1 lists the photolytic and gas phase reactions linked to the $O_2(^1\Delta)$ airglow in the model. All species are transported individually and the $O_2(^1\Delta)$ airglow is calculated on-line by REPROBUS. This is an improvement over the version of REPROBUS used in Bertaux et al. (2020), for which $O_2(^1\Delta)$ was assumed to be in photochemical equilibrium and the airglow was calculated off-line from the model outputs.

When ozone photodissociates at wavelengths below 310 nm, it splits into a molecule of oxygen in its first excited state $O_2(^1\Delta)$ and an oxygen atom in its first excited state $O(^1D)$ with a quantum yield of about 0.9 (photolysis $J_{O_3^*}$ in Table 1). Ozone photolysis accounts for around 80% of the total production of $O_2(^1\Delta)$ and is therefore the main

Table 1
Photolytic and Gas Phase Reactions Involved in $O_2(^1\Delta)$ Production and Loss in the REPROBUS Model

	Reactions	Rate	References
J_{O_2}	$O_2 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O$		Ogawa and Ogawa (1975); Lewis et al. (1983); Gibson et al. (1983)
J_{O_3}	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2(^1\Delta)$		Burkholder et al. (2019)
g_{O_2}	$O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu (\lambda = 762 \text{ nm}) \rightarrow O_2(b^1\Sigma)$		Winsz (2005)
A_Δ	$O_2(^1\Delta) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu (\lambda = 1.27 \text{ m})$	2.237×10^{-4}	Lafferty et al. (1998)
A_D	$O(^1D) \rightarrow O(^3P) + h\nu (\lambda = 630 \text{ nm})$	7.46×10^{-3}	Baluja and Zeppen (1988)
A_Σ	$O_2(b^1\Sigma) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu (\lambda = 762 \text{ nm})$	0.0758	Mlynczak and Salomon (1993)
$K_{\Sigma,O}$	$O_2(b^1\Sigma) + O(^3P) \rightarrow O_2(^1\Delta) + O(^3P)$	8×10^{-14}	Burkholder et al. (2019)
K_{Σ,O_2}	$O_2(b^1\Sigma) + O_2 \rightarrow O_2(^1\Delta) + O_2(^3\Sigma_g^-)$	3.9×10^{-17}	Burkholder et al. (2019)
K_{Σ,O_3}	$O_2(b^1\Sigma) + O_3 \rightarrow O_2(^1\Delta) + O_3$	$3.5 \times 10^{-11} \times \exp(-135/T) \times 0.3$	Burkholder et al. (2019)
K_{Σ,N_2}	$O_2(b^1\Sigma) + N_2 \rightarrow O_2(^1\Delta) + N_2$	$1.8 \times 10^{-15} \times \exp(45/T)$	Burkholder et al. (2019)
K_{Σ,CO_2}	$O_2(b^1\Sigma) + CO_2 \rightarrow O_2(^1\Delta) + CO_2$	4.2×10^{-13}	Burkholder et al. (2019)
K_{D,O_2}	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O_2(b^1\Sigma) + O(^3P)$	$3.3 \times 10^{-13} \times \exp(55/T)$	Burkholder et al. (2019)
K_{D,N_2}	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O(^3P) + N_2$	$2.15 \times 10^{-11} \times \exp(110/T)$	Burkholder et al. (2019)
K_{Δ,O_2}	$O_2(^1\Delta) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$3.0 \times 10^{-18} \times \exp(-200/T)$	Atkinson et al. (2005)

Note: J are photolysis frequencies (s^{-1}) and g is the solar excitation rate (s^{-1}). Processes noted A are spontaneous transition probabilities (s^{-1}) and K are collisional reaction rates ($molecules^{-1} \cdot cm^3 \cdot s^{-1}$). T is the temperature (K).

original source for the airglow at 1.27 μm . A minor but non-negligible contribution (about 20%) to the production of $O_2(^1\Delta)$ comes from the excited oxygen $O(^1D)$ produced by O_3 photolysis and the energy cascade that follows. Indeed, $O(^1D)$ relaxes toward its ground state $O(^3P)$ in the mesosphere and stratosphere either radiatively, by emitting a photon at 630 nm, or by collisional quenching with a molecule of N_2 or O_2 . Collisional quenching with O_2 produces the second excited state $O_2(b^1\Sigma)$. The $O_2(b^1\Sigma)$ state can also be produced by solar excitation, when O_2 absorbs a solar photon in the A band at 762 nm (g_{O_2} in Table 1). The contribution of this process to the production of $O_2(^1\Delta)$ becomes important only above 60 km. Finally, the collisional quenching of $O_2(b^1\Sigma)$ with O , O_2 , O_3 , N_2 , and CO_2 leads to the lower energy state $O_2(^1\Delta)$. As shown by Mlynczak et al. (1993), $O(^1D)$ atoms can also be produced in the thermosphere and upper mesosphere by the O_2 photolysis in the Schumann-Runge continuum and in the Lyman alpha line ($J_{O_2^*}$ in Table 1). This process not included in the version of the model used by Bertaux et al. (2020) has been added to the current version of REPROBUS.

Once produced in its state $O_2(^1\Delta)$, molecular oxygen transmits its energy either through radiative relaxation or by quenching with surrounding molecules. Radiative relaxation operates by emission of a photon at 1.27 μm . This transition takes place with a fairly long time constant. The current consensus for the radiative lifetime of $O_2(^1\Delta)$ is $1/A_\Delta = 75 \text{ ns}$ (Lafferty et al., 1998; Mlynczak et al., 2007). At altitudes below 75 km, collisional quenching dominates over radiative relaxation. We have adopted the value of the quenching rate of the $O_2(^1\Delta)$ recommended by the International Union of Pure and Applied Chemistry panel (IUPAC, Atkinson et al., 2005) rather than by the JPL panel (Burkholder et al., 2019). The IUPAC recommended value is slightly lower than that of JPL (−10%), which allows a better agreement with observational data (Bertaux et al., 2020; Wiensz, 2005).

3. Observational Data

3.1. Temperature, O_3 , HO_x : MLS on Board AURA

The results of our simulations will be compared to measurements of temperature, ozone, and HO_x radicals (defined as the sum of OH and HO_2) performed from the Microwave Limb Sounder (MLS). MLS is a microwave spectrometer and one of four instruments on the NASA AURA satellite, launched in 2004 (Waters et al., 2006). Located on the A-train group of Earth observing satellites, AURA is in a quasi-polar sun-synchronous orbit (ascending node of 13:45 LT) at an altitude of 705 km. MLS measures the millimeter and submillimeter thermal emission in five spectral regions from 115 GHz to 2.5 THz in order to retrieve profiles of temperature and concentrations of over 15 atmospheric trace species. Scanning the Earth's atmospheric limb every 24.7s, MLS

provides 240 scans per orbit and 3,500 per day with a footprint of ~ 6 km across-track and ~ 150 km along-track with a spatial coverage between 82°N and 82°S . We have used in this study version 5 of the MLS products (Livesey et al., 2020).

MLS retrieves temperature profiles primarily from bands near O_2 spectral lines at 239 GHz for the troposphere, and at 118 GHz for the stratosphere (Livesey et al., 2020). The temperature is retrieved on 47 pressure levels with a vertical resolution of 3–4 km from 261 to 10 hPa, 7–8 km at 1–0.1 hPa, and 11 km at 0.01 hPa. The precision of MLS single temperature profile ranges from 0.5 K in the lower stratosphere to ~ 3.4 K in the mesosphere.

From radiance measurements measured near 240 GHz, MLS retrieves ozone profiles on 55 pressure levels between 261 and 0.001 hPa with a vertical resolution estimated to be 2.5–5.5 km from the upper troposphere to the middle mesosphere. The estimated precision for a single profile (i.e., non-averaged) is about 2%–3% between 16 and 50 km and gradually drops to 20%–50% between 50 and 70 km. Jiang et al. (2007), Livesey et al. (2008) and Froidevaux et al. (2008) have described the detailed validation of the MLS V2.2 products and their comparison with other data sets. The results of those validations are generally applicable to the version 5 stratospheric O_3 data.

Hydroxyl radical (OH) is measured at 2.5 THz. MLS provides the OH product on 49 pressure levels, and it is recommended, for scientific purposes, to use specifically those in the pressure range from 32 to 0.0032 hPa. The vertical resolution for the OH MLS product is 2.5 km between 32 and 0.01 hPa. The precision on an individual profile is estimated to be $4.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ around 10 hPa and $3.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ around 0.1 hPa. The relative precision is better than 10% for the OH zonal average within a 10° latitude bin with one day of data (~ 100 samples) over 21–0.01 hPa. The HO_2 measurements are made from two HO_2 lines centered at 649.72 and 660.50 GHz. The smallness of the HO_2 signal translates to a retrieved product useable only between 10 and 0.046 hPa. The vertical resolution of HO_2 MLS product varies from 4 km at 10 hPa to 5 km at 1 hPa and 7 km at 0.1 hPa. The precision for a single profile varies from $56 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ at 10 hPa to $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ at 0.046 hPa. Since negligible HO_2 is expected at night, the day-night HO_2 difference is necessary to reduce systematic errors to an acceptable level (Livesey et al., 2020). The OH and HO_2 measurement technique, instrument calibration, and validation studies are described in Pickett et al. (2006, 2008) and Wang et al. (2013).

3.2. $\text{O}_2(^1\Delta)$ Airglow: SABER Onboard TIMED

Regarding the $\text{O}_2(^1\Delta)$ airglow, we will use as an observational reference the measurements by the Sounding of the Atmosphere using the Broadband Emission Radiometry (SABER) instrument (Mlynczak, 1997; Mlynczak & Russell, 1995). SABER is a 10 channel-scanning radiometer onboard the NASA Thermosphere Ionosphere Mesosphere Energetics and Dynamics (TIMED) launched in 2001. TIMED was placed into a non-sun synchronous orbit, at an altitude of 625 km, with an orbital inclination of 74.1° and a mean orbit period of 1.6 hr. The equator crossing shifts by about 12 mn per day.

One of the channels of SABER is centered at $1.27 \mu\text{m}$, with a nominal transmission of 5% from 1.298 to $1.254 \mu\text{m}$, which allows measuring the $\text{O}_2(^1\Delta)$ airglow. The noise equivalent radiance in the SABER $\text{O}_2(^1\Delta)$ channel is $2.4 \times 10^{-10} \text{ W cm}^{-2} \text{ sr}^{-1}$ and the signal-to-noise ratio exceeds 1000 below 90 km tangent altitude (Mlynczak et al., 2007). The main product derived from this channel, generally used to recover diurnal ozone, is the volume emission rate (VER, in photons. $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) of $\text{O}_2(^1\Delta)$, which is provided by SABER between 40 and 105 km. With 53 s to sweep a limb radiation profile, SABER provides approximately 96 vertical profiles per orbit. This represents over 1400 profiles per day with a sampling rate that translates to approximately 0.38 km spacing between samples for each profile. Its spatial coverage alternates approximately every 2 months from 83°S – 52°N to 52°S – 83°N and it takes about 60 days to complete a full 24-hr coverage in local time (Dakermanji et al., 1997). We use here the latest publicly available version 2.0 of SABER data.

4. Model Results

4.1. Ozone (O_3)

Ozone photolysis being the main driver of the $\text{O}_2(^1\Delta)$ airglow, we first compare the ozone calculated by REPROBUS to contemporaneous observations of MLS. For the first simulation considered here (hereafter named “nominal simulation”), REPROBUS is driven by the ECMWF operational analysis and is integrated from 1 January 2007–31 December 2007.

Figure 3 (top and middle) shows the zonally averaged O_3 distribution observed by MLS and calculated by REPROBUS for four representative months (equinoxes and solstices) of the year 2007. Overall, the model represents very well the morphology of the observed zonally averaged distribution of O_3 , as well as its seasonal variations. The quantitative agreement between MLS and REPROBUS can be examined in more detail in Figure 3 (bottom). It reveals that the O_3 is generally underestimated in REPROBUS in the altitude region between 30 and 70 km. In the upper stratosphere (30–50 km), the modeled O_3 is 5%–15% lower than MLS. A greater difference is found in the mesosphere (50–70 km), where the underprediction of O_3 in REPROBUS reaches about –30% at 60 km relative to the observations. In the lower stratosphere (20–30 km), the modeled O_3 is on the contrary 5%–10% higher than MLS.

The vertical domain and the amplitude of the O_3 underestimation in REPROBUS are remarkably consistent with the underestimation of the $O_2(^1\Delta)$ dayglow in the model as reported by Bertaux et al. (2020) and shown in Figure 1. As the $O_2(^1\Delta)$ dayglow at a given altitude is proportional to the amount of ozone, it is clear that the ozone deficit noted in REPROBUS is a major cause of the $O_2(^1\Delta)$ dayglow deficit in the model. In the following, we look at the possible causes of this lack of modeled ozone in the upper stratosphere and mesosphere.

4.2. Hydrogen Radicals (HO_x)

The ozone deficit problem is not just particular to the REPROBUS model. Historically, models have systematically underpredicted the concentration of ozone when compared to various observations at altitudes between 35 and 80 km (e.g., Butler, 1978; Eluszkiewicz & Allen, 1993; Frederick et al., 1978; Siskind et al., 2013; Solomon et al., 1983). The magnitude of the deficit was reported in the mid 1980s to be about 30%–40% in the upper stratosphere (Froidevaux et al., 1985). In the mesosphere, the ozone deficit reached a factor of two, which was attributed to a too high efficiency of the catalytic cycle of HO_x , the family of hydrogen radicals (OH and HO_2) that dominates mesospheric ozone loss (Rusch & Eckman, 1985).

Later studies showed an ozone deficit reduced to 25%–30% in the models, thanks to improvements in reaction rates parameters, better estimations of total reactive chlorine levels, and revised solar flux data (McElroy & Salawitch, 1989; Natarajan & Callis, 1989; Siskind et al., 1998). These improvements have tended to decrease the calculated HO_x . Despite this, in the late 1990s, overpredictions of OH by 25%–35% were still noted in the mesosphere when comparing model results to MAHRSI data (Conway et al., 1996, 2000; Summers et al., 1997). In parallel, a consistent deficit was observed in modeled HO_2 , of the order of 25% in the stratosphere (Jucks et al., 1998) and between 23% and 47% in the mesosphere (Sandor & Clancy, 1998). A tantalizing solution to this problem is to reduce the rate of the reaction between HO_2 and O, which results in less OH, more HO_2 , and slower odd oxygen removal. By reducing the rate of this reaction by 40%–50%, discrepancies between models and observations can be solved in the mesosphere (Clancy et al., 1994; Conway et al., 2000; Sandor & Clancy, 1998; Summers et al., 1997). However, this change worsens the model predictions of OH in the stratosphere (Jucks et al., 1998).

More recently, independent studies using the MLS (Pickett et al., 2008) and SHIMMER instruments (Englert et al., 2008) found a good agreement between the observed and modeled OH in the middle atmosphere. To explain this contradictory result with previous studies, Englert et al. (2010) argued that MAHRSI data may have unrecognized calibration issues resulting in lower OH abundances and concluded that models using the standard chemistry did not overpredict mesosphere OH. Canty et al. (2006) and Siskind et al. (2013) came to similar conclusions. Both studies found no evidence of a systematic model overprediction of mesospheric OH and argued that the model ozone deficit was unlikely to be due to a mischaracterization of mesospheric HO_x .

To reassess this problem with a model using the most recent recommended reaction rates for the HO_x chemistry, we have compared the distribution of HO_x (OH + HO_2) calculated by REPROBUS with that measured by MLS. Figure 4 shows the relative difference between the observed and calculated HO_x mixing ratio for the same 4 months of 2007 already considered for ozone, and concerns only daytime HO_x (SZA less than 75°). The comparison reveals a rather good agreement throughout the middle atmosphere. For the four selected months REPROBUS generally underestimates HO_x , but the difference is less than 10% in the stratosphere and lower mesosphere up to 60 km. A greater difference of about 30%–40% can be seen near the top of the model at 70 km. The underestimation of the HO_x calculated by REPROBUS may have multiple causes, the most obvious ones being inaccurate reaction rates or temperatures. However, these results do not reveal a major flaw in our quantitative understanding of the HO_x chemistry in the middle atmosphere. It can be argued that the current kinetic

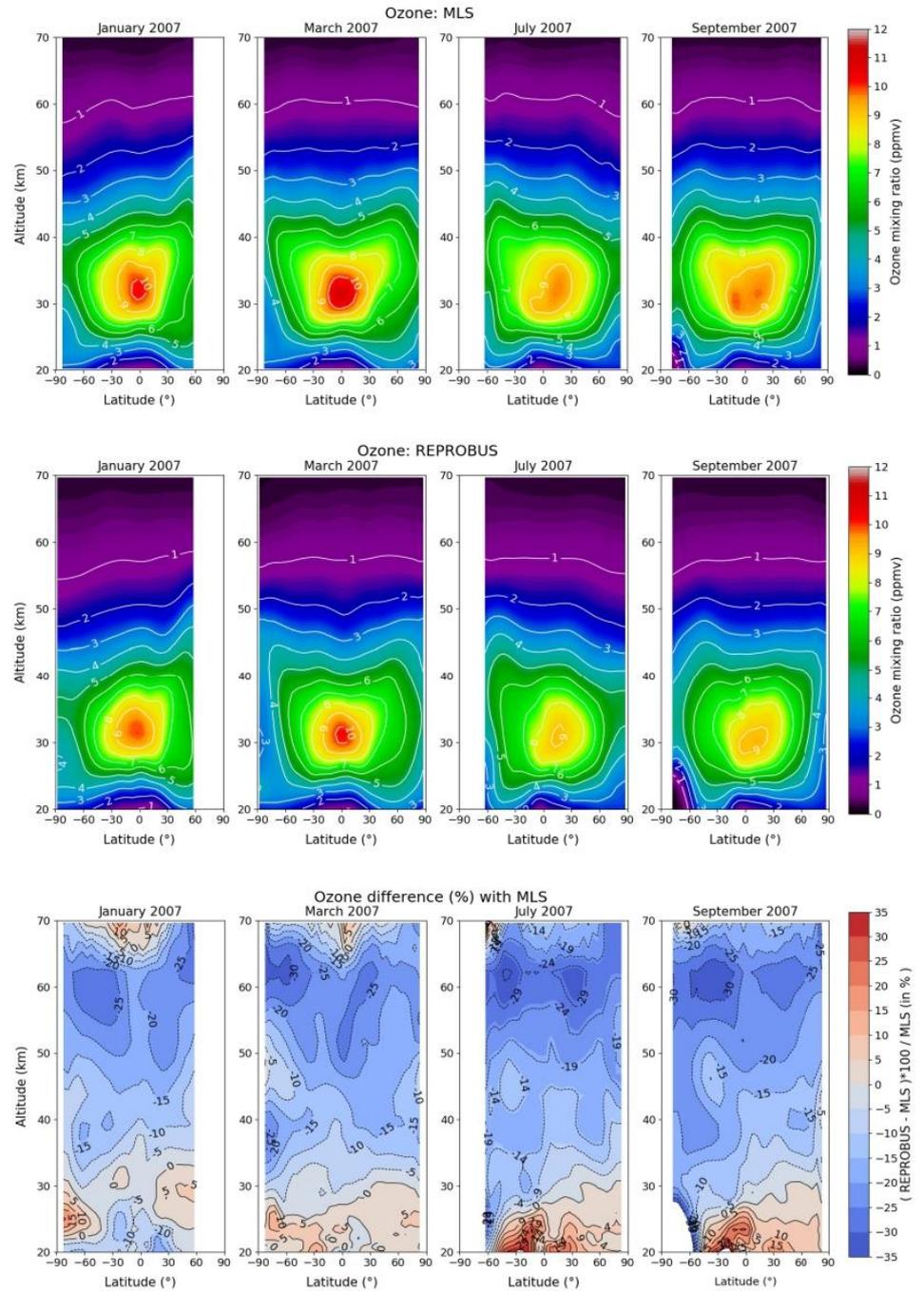


Figure 3. Top: Zonally averaged O_3 mixing ratio (ppmv) observed by MLS. Middle: Zonally averaged O_3 mixing ratio (ppmv) calculated by REPROBUS with the ECMWF operational analysis. Bottom: Difference (%) between REPROBUS and MLS. The difference is calculated as $(\text{REPROBUS} - \text{MLS})/\text{MLS} \times 100$. From left to right: January, March, July and September 2007 during daytime ($\text{SZA} < 85^\circ$).

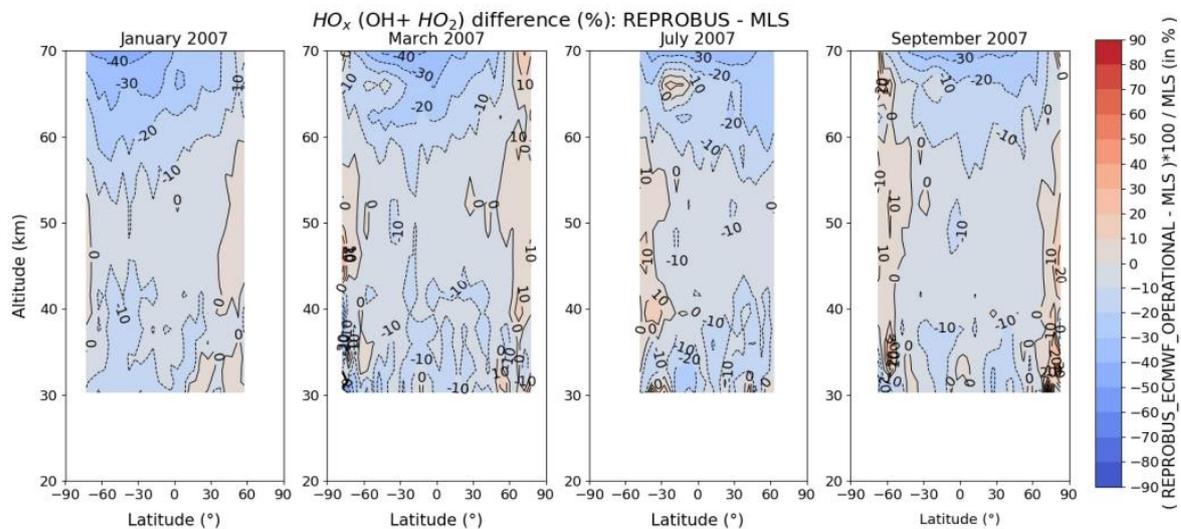


Figure 4. Zonally averaged difference (%) between the HO_x mixing ratio calculated by REPROBUS and observed by MLS. HO_x is defined as the sum $\text{OH} + \text{HO}_2$, and the difference is calculated as $(\text{REPROBUS}-\text{MLS})/\text{MLS} \times 100$. From left to right: January, March, July and September 2007 during daytime ($\text{SZA} < 75^\circ$).

data set enables reasonable reproduction of the HO_x , even if imperfections remain in the upper mesosphere. The key point here is that the large underestimation of O_3 in REPROBUS around 60 km does not coincide with an overestimation of HO_x radicals. On the contrary, the HO_x mixing ratio calculated by the model in this altitude range is slightly underestimated (-10%) relative to observations. Similarly to Siskind et al. (2013), we conclude that a poor representation of the HO_x (such as a large overestimation) is not the reason for the lack of ozone in our model, which must be sought elsewhere.

4.3. Impact of Temperature

We now turn to the sensitivity of our results to temperature. Indeed, in their extensive study of the ozone deficit problem, Khosravi et al. (1998) identified that the lack of ozone in their simulations could be significantly reduced by using temperature data in better agreement with the observations. However, their study was limited to the upper stratosphere (37–50 km) and did not investigate the mesosphere.

In the nominal simulation, the temperatures used to drive the chemistry of REPROBUS are forced by the version of the ECMWF analysis that was operational in 2007 (Figure 5, top). These analysis were produced by the cycles Cy31r2, Cy32r2, and Cy32r3 of the ECMWF Integrated Forecasting System (IFS). When compared to the MLS measurements of temperature (Schwartz et al., 2008), the zonally averaged ECMWF temperatures for the four selected months of 2007 show a good agreement in the stratosphere up to about 50 km (Figure 5, bottom). However, above that altitude, the ECMWF operational analysis are significantly higher than the MLS temperatures with a warm bias of about 10–15 K in the mesosphere. This result is fairly in line with the validation study of Schwartz et al. (2008), who found that the ECMWF operational analysis in the mesosphere were warmer than the MLS temperatures by close to 10 K in the 50°S – 50°N latitude band.

In the same spirit as Khosravi et al. (1998), we have investigated whether the warm bias of the temperatures used by REPROBUS in the mesosphere could have a significant effect on the ozone deficit in the model. For that purpose, we carried out a second REPROBUS simulation of the year 2007, for which the ECMWF operational analysis were replaced by the ECMWF ERA5 reanalysis to drive the model temperatures and winds. ERA5 is based on the IFS Cy41r2 cycle that was operational in 2016 (Herbach et al., 2020). It thus benefits from a decade of developments in model physics, core dynamics and data assimilation compared to the IFS version of 2007. In particular, ERA5 includes the parametrization for the non-orographic gravity wave drag and a more realistic greenhouse gas climatology, both introduced in IFS in 2009, which lead to substantial improvements in the temperature structure of the upper stratosphere and mesosphere (Bechtold et al., 2009).

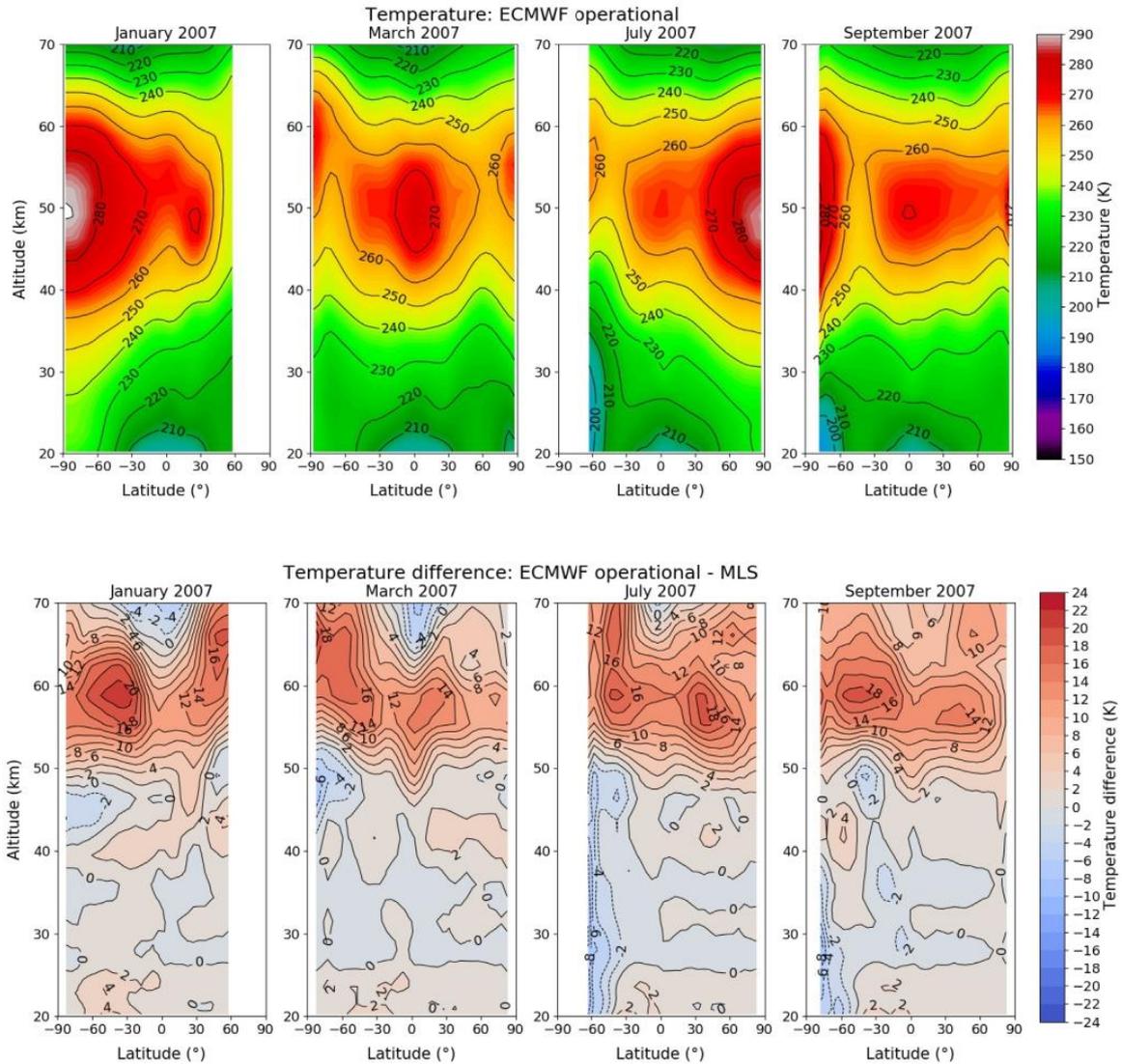


Figure 5. Top: Zonally averaged temperature (K) of ECMWF operational analysis. Bottom: difference (K) with MLS. From left to right: January, March, July and September 2007 during daytime (SZA < 85°).

Figure 6 (top) presents the zonally averaged ERA5 temperatures for the four months considered in 2007, and the difference with MLS temperatures. Below 45 km, the ERA5 temperatures are similar to the operational analysis and the agreement with MLS remains generally better than 2 K in monthly average. In contrast, the ERA5 temperatures show a pronounced cooling with respect to the operational analysis at the stratopause and in the mesosphere. This effect is largely due to the improvements brought to the physics of the IFS model in 2009, as documented by Bechtold et al. (2009). Consequently, the warm bias observed in the mesosphere with the operational analysis is almost completely resorbed with ERA5 (Figure 6, bottom). On the contrary, we find at low-to-mid latitudes and 60 km a moderate cold bias of around 3 K in yearly average compared with MLS temperatures. We note that the cold bias is more pronounced at the summer poles, which could result from a too strong overturning circulation in the reanalysis. A cold bias in ERA5 reanalysis was also noted in the mesosphere by several studies that made comparisons with ground-based lidar observations (Ehard et al., 2017; Marilton

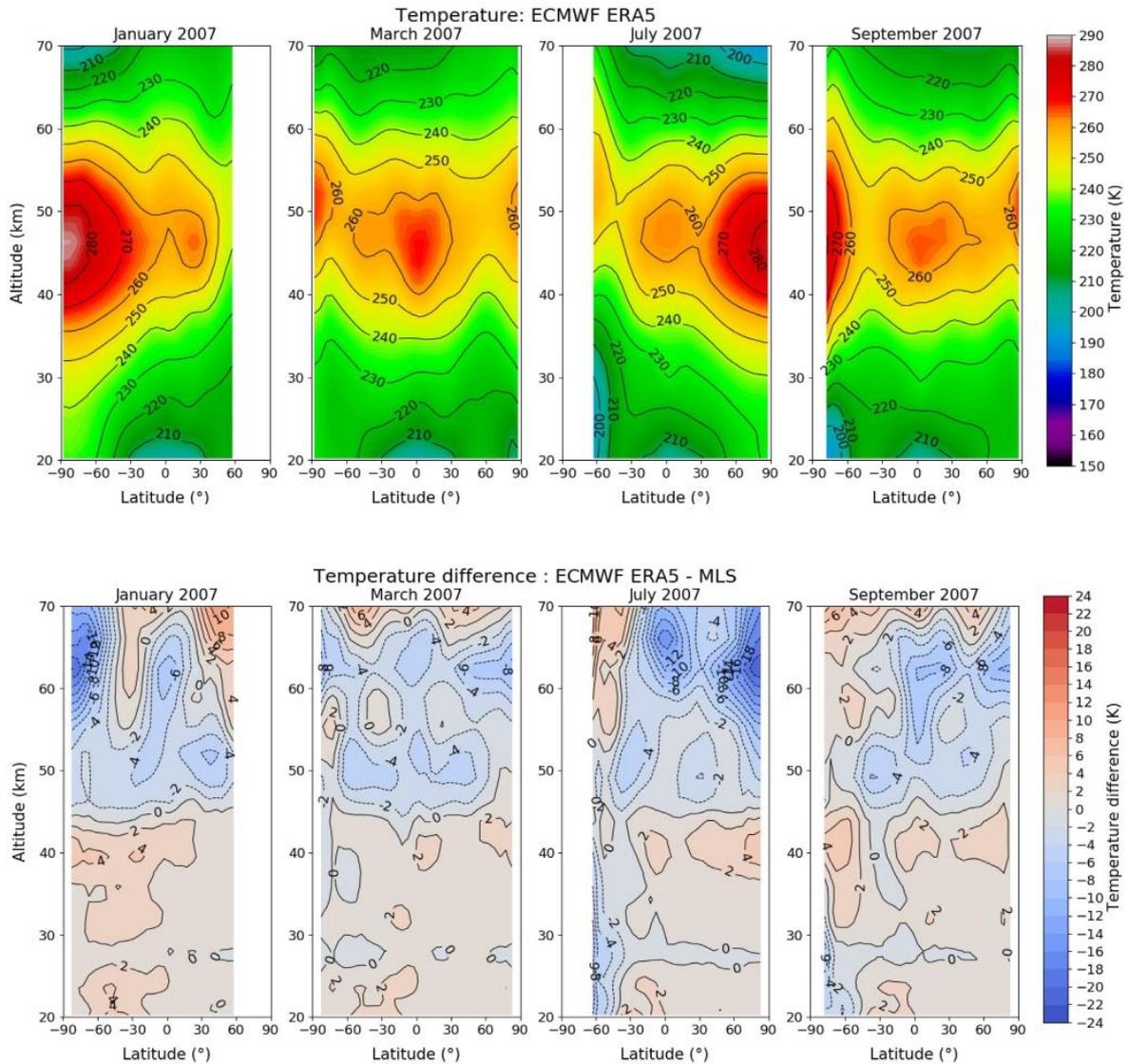


Figure 6. Top: Zonally averaged temperature (K) of ECMWF ERA5 reanalysis. Bottom: difference (K) with MLS. From left to right: January, March, July and September 2007 during daytime (SZA < 85°).

et al., 2021). Nevertheless, in absolute value, the agreement with MLS temperatures in the upper atmosphere is much improved with ERA5, and we can examine the ozone sensitivity to temperature when REPROBUS is forced by these reanalysis.

The zonally averaged O_3 mixing ratio calculated from the ERA5 reanalyses and the relative difference with MLS O_3 are shown respectively in Figure 7. Up to 45 km, the O_3 calculated with ERA5 shows little difference with that obtained with the operational analysis in Figure 3. A deficit of about 15% compared to MLS persists around 40 km altitude. This result is expected since the ERA5 temperatures do not show significant differences with the operational analysis in this altitude range. In contrast, there is a significant increase in O_3 with ERA5 at the stratopause and in the mesosphere. As a result, the average O_3 bias of REPROBUS relative to MLS decreases

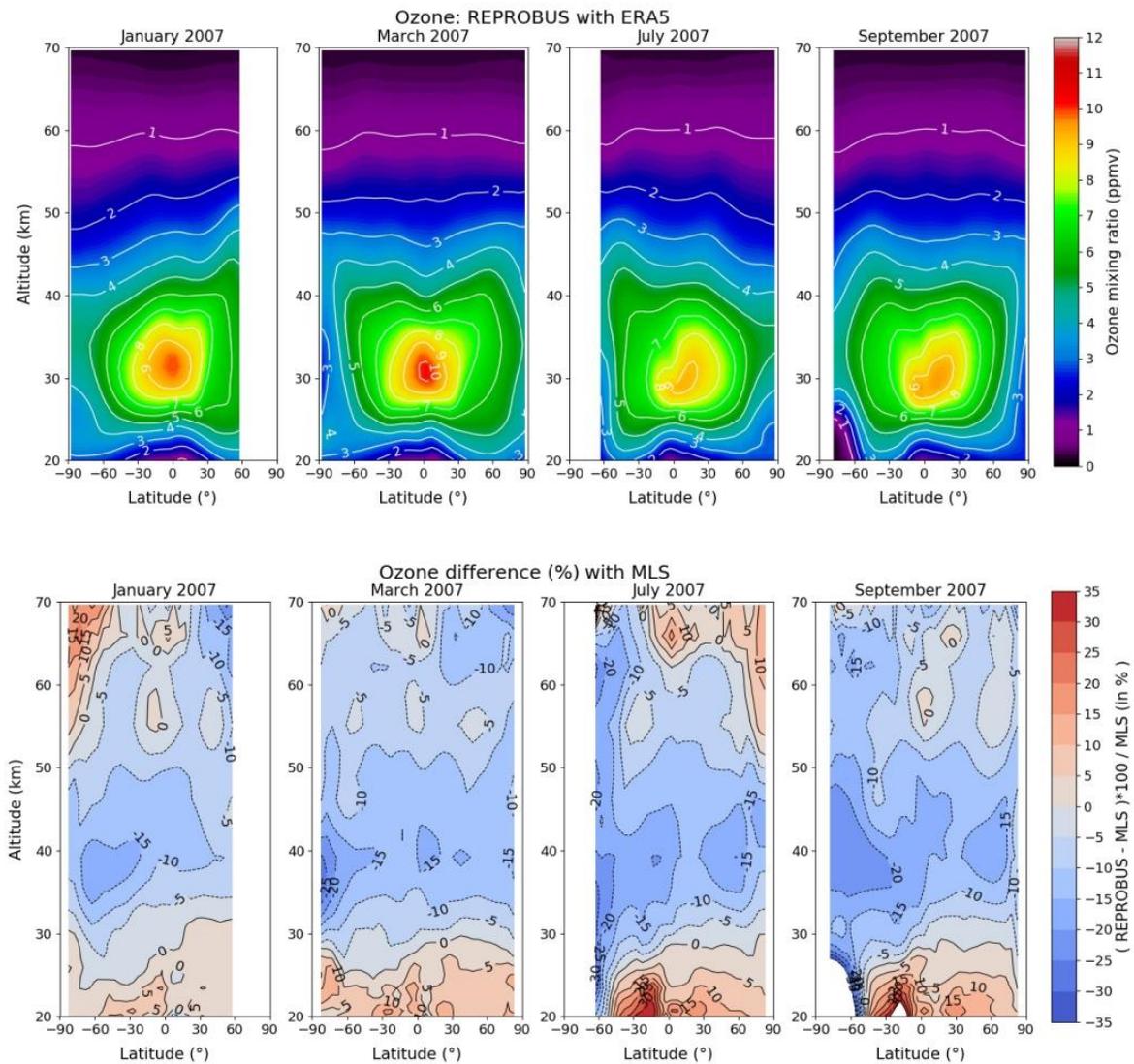


Figure 7. Zonally averaged O_3 mixing ratio (ppmv) calculated by REPROBUS with the ECMWF ERA5 reanalysis. Bottom: difference (%) with MLS. The difference is calculated as $(\text{REPROBUS} - \text{MLS})/\text{MLS} \times 100$. From left to right: January, March, July and September 2007 during daytime ($\text{SZA} < 85^\circ$).

from about -25% to -5% in this altitude region. The bias even becomes positive at the summer poles, which is consistent with the too strong overturning circulation deduced from the cold bias in temperature in Figure 6.

These results show that, all other things being equal, temperature plays a major role in the amount of ozone present in the mesosphere. The fact that mesospheric ozone increases with decreasing temperature is evident when we adopt the ERA5 reanalyses in our simulations. This relationship can be further illustrated by the correlation plot between O_3 and temperature at 50 and 60 km, for both MLS and REPROBUS (Figure 8) in March. The data are restricted to the daytime period to avoid the effects of diurnal variations in ozone, which are by their nature independent of temperature. The results confirm that, at both levels, O_3 is anti-correlated with temperature during the day. REPROBUS reproduces relatively well the slope of the O_3 -temperature relationship observed by MLS. At the stratopause (50 km), the model tends to underestimate ozone compared with MLS, as suggested by

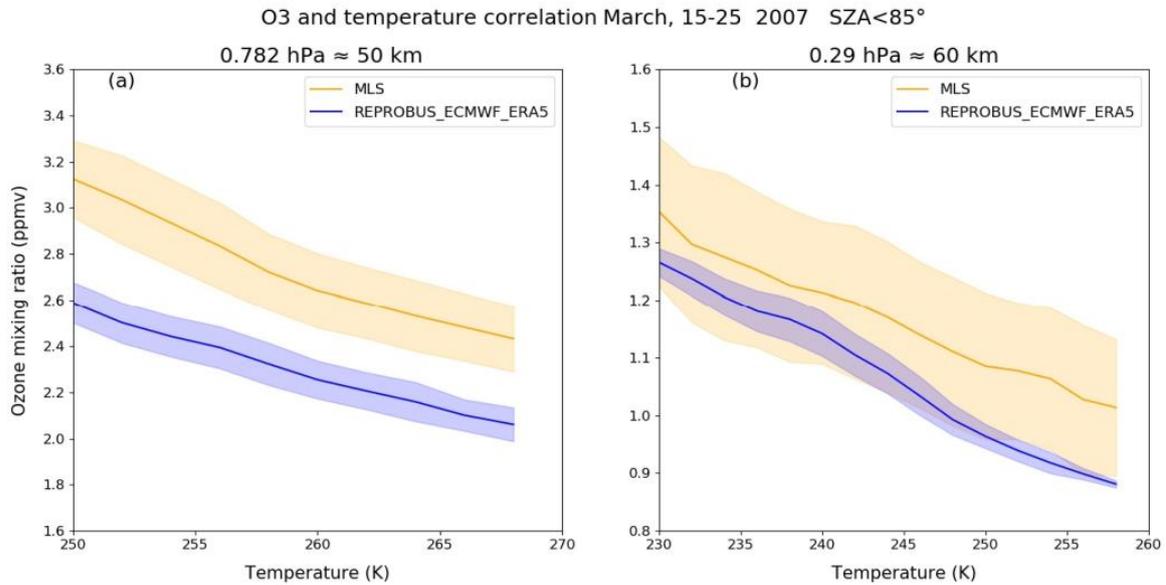


Figure 8. Relationship between ozone and temperature as observed by MLS (orange) and calculated by REPROBUS with the ERA5 reanalysis (blue). The curves show the average over the period 15–25 March 2017 for all points with SZA less than 85°. The shaded areas represent the 1-sigma standard deviation. (a) 0.782 hPa, about 50 km. (b) 0.29 hPa, about 60 km.

the zonal mean in Figure 7. The model results are in better agreement with MLS at 60 km, particularly at low temperatures, even though a moderate low O₃ bias is still visible.

To identify the causes of the inverse temperature dependence of ozone at the stratopause and in the mesosphere, we carried out an analysis similar to that of Jonsson et al. (2004), who studied the photochemical variation of ozone in the context of a doubled-CO₂ cooling in the middle atmosphere. Adopting their method, we linearized the ozone steady-state equation around the ozone steady-state of the REPROBUS reference experiment. Applying differentials to that equation allows us to quantify the relative contribution to the overall ozone change from the various parameters controlling the ozone budget. For the sake of simplicity, Figure 9 shows the result of this analysis for a single point at 10°N on 16 March 2007. On the left, Figure 9a compares the temperature profiles provided by the operational analysis and the ERA5 reanalysis. The cooler mesosphere is evident in ERA5, with temperatures around 20 K lower than the operational analysis in the 55–60 km range. On the right, Figure 9b shows the relative difference between the ozone profiles calculated with the operational analysis and with ERA5 respectively. The overall O₃ increase of up to 30% in the lower mesosphere obtained with the REPROBUS 3D simulations is rather well reproduced with the linearized equation of Jonsson et al. (2004), denoted here P-L. The term P represents the contribution to the overall ozone change from changes in the odd oxygen production rate. This term shows very little variation when the ERA5 temperatures are adopted in place of the operational analyses. The loss terms L₁, L₂, L₃, and L₄ represent respectively the contributions from changes in the Chapman (O_x), NO_x, ClO_x and HO_x odd oxygen loss cycles. It can be seen that the increase in O₃ is essentially due to a reduction in the efficiency of the HO_x cycles. The slower HO_x odd oxygen loss rate calculated with the cooler ERA5 temperatures explains more than 80% of the O₃ increase above 55 km. This lesser destruction of odd oxygen by HO_x is not due to a slowing down of the reaction rates coefficients k₁ of HO₂ + O → OH + O₂ and k₂ of OH + O → H + O₂. On the contrary, k₁ and k₂ show a slight acceleration (3%–5%) when the temperature decreases by 20 K. In agreement with Jonsson et al. (2004), we find that the major factor behind the O₃ increase is the strong increase in the rate coefficient k₃ of O + O₂ + M → O₃ + M (+30% for a cooling of 20 K), leading to a shift in odd oxygen partitioning. Increasing k₃ reduces the abundance of atomic oxygen. As the loss of odd oxygen by HO_x is proportional to the number density of atomic oxygen, increasing k₃ leads to a slower loss of odd oxygen by HO_x. Below 55 km, the temperature dependence of the Chapman loss reaction (O + O₃ → O₂ + O₂) becomes a significant factor in the O₃ increase associated with the cooler ERA5 temperatures. In Figure 9b this reaction

DATE= 16/03/2007 - 13H UTC - LAT=10° - LON=8° - SZA=25°

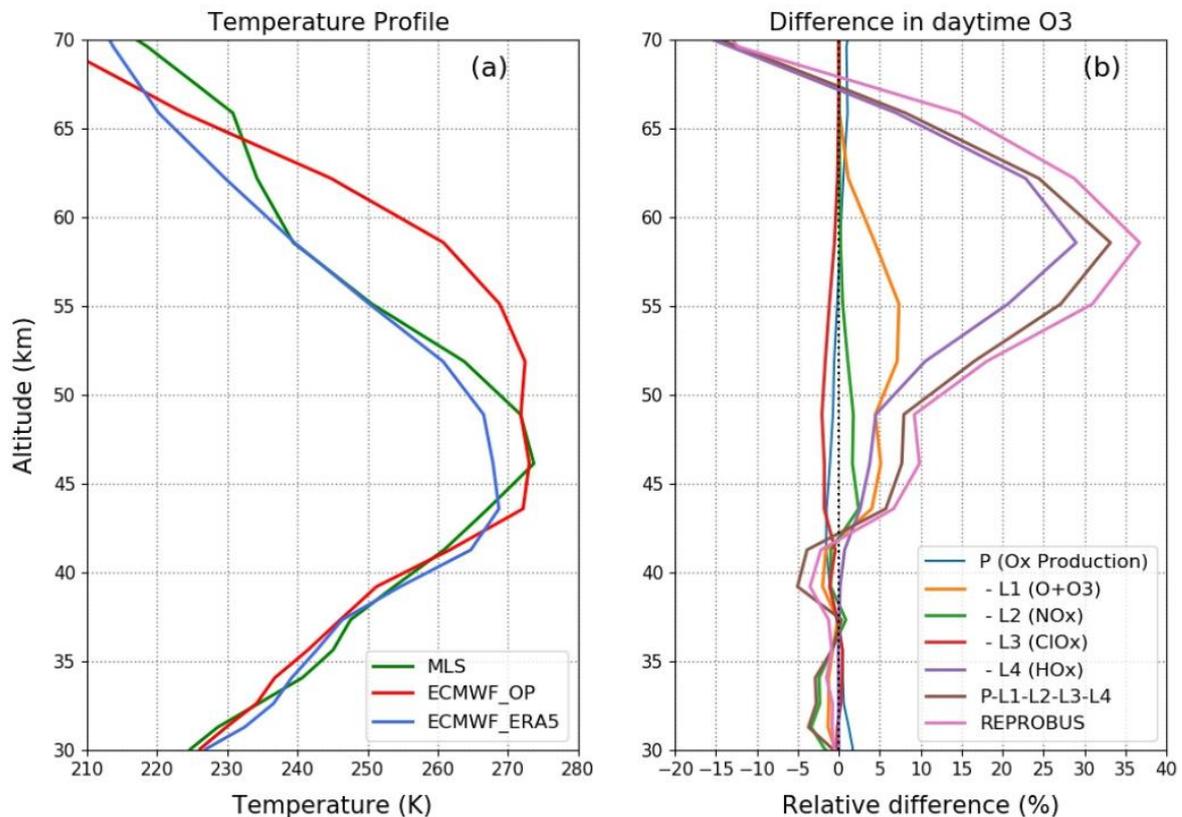


Figure 9. (a) ECMWF temperature profile (K) for 10°N 8°E on 16 March 2007 at 13UT. Red and blue curves represent operational analysis (ECMWF_OP) and ERA5 reanalysis, respectively. The nearest MLS temperature profile is also indicated in green. (b) The difference in daytime O₃ (%) between the REPROBUS simulations driven by ECMWF operational analysis and ERA5 reanalysis is compared to the relative change predicted by a linearized expression of the O_x equilibrium (brown). P represents the contribution from the O_x production, whereas the L terms show the contribution from each O_x loss process (note the negative sign).

explains about half of the O₃ increase at 48 km and becomes the main contributor near the stratopause and below. However, in this altitude range the temperature effect is not sufficient to completely eliminate the O₃ deficit in the model, which remains visible in Figure 8a.

4.4. On the Remaining O₃ Deficit at 35–45 km

While the ozone deficit may be almost completely eliminated in the mesosphere by the use of appropriate temperatures, in our model there remains a deficit of 10%–15% in the stratosphere around 35–45 km. Our work thus joins the numerous studies that have documented the historical problem of model-calculated ozone deficit in the upper stratosphere (e.g., Grooß et al., 1999; Khosravi et al., 1998; Remsberg et al., 2007; Siskind et al., 1995). In our model, the deficit resists the use of the latest kinetic data, including the important channel of the ClO + OH → HCl + O₂ reaction, identified by Khosravi et al. (1998). To make progress on this issue, we have revisited, for the first time with a three-dimensional model, the possibility of an extra source of ozone produced by highly vibrationally excited oxygen, as theorized by Price et al. (1993) and Miller et al. (1994). The proposed additional ozone production mechanism is given by the following scheme, where O₂(³Σ_g⁻, ν ≥ 26) is molecular oxygen in vibrationally excited state ν ≥ 26:

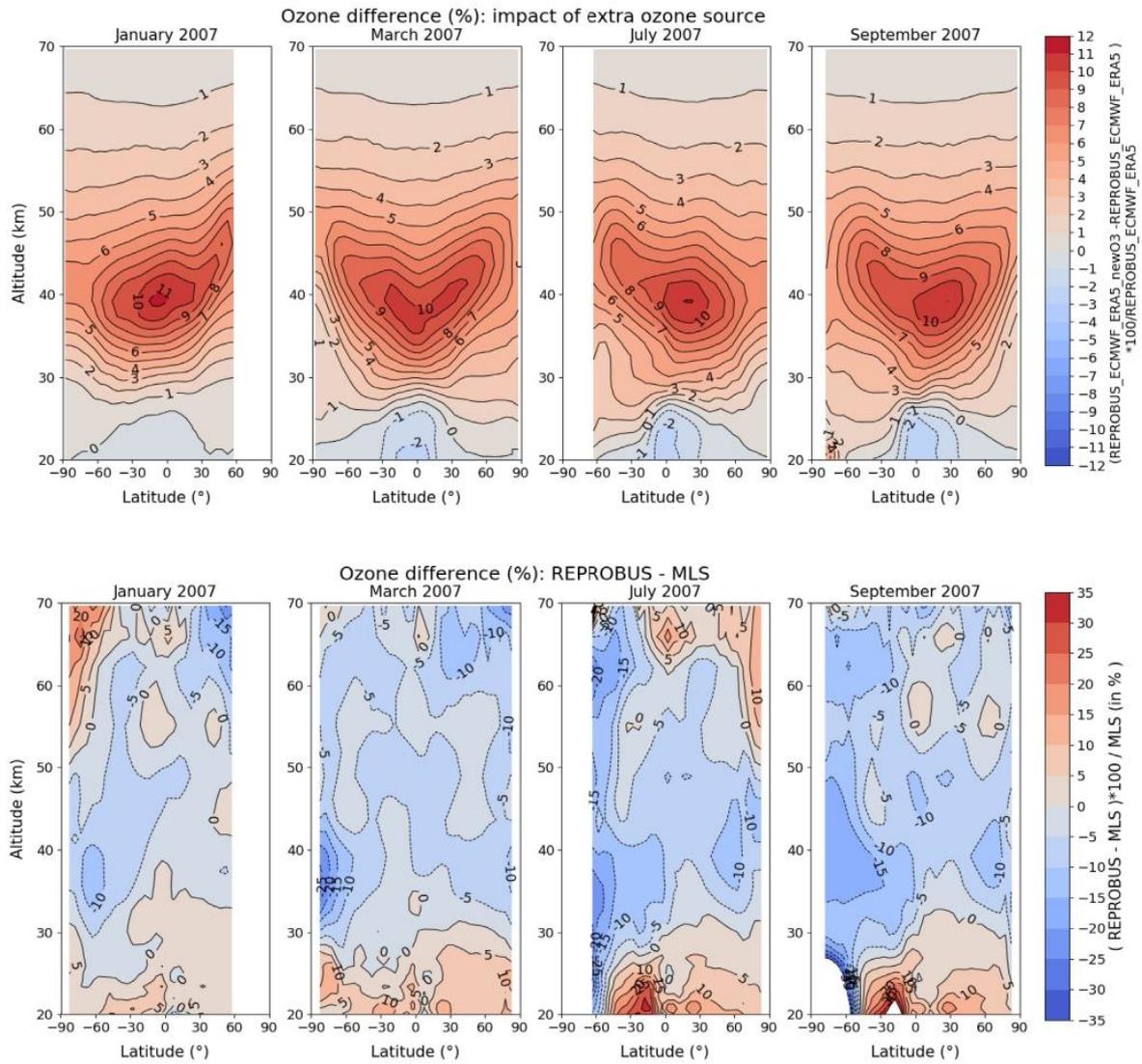
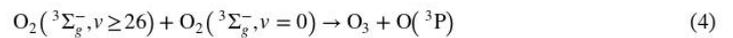
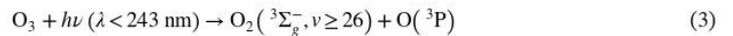


Figure 10. Top: Increase in O_3 (%) in REPROBUS when including the extra production of O_3 from vibrationally excited oxygen $O_2(^3\Sigma_g^-, \nu \geq 26)$. Bottom: difference (%) between REPROBUS including this extra production of O_3 and MLS. Winds and temperatures are driven by ECMWF ERA5 reanalysis. The difference is calculated as $(\text{REPROBUS} - \text{MLS}) / \text{MLS} \times 100$. From left to right: January, March, July and September 2007 during daytime ($\text{SZA} < 85^\circ$).



The quantum yield for $O_2(^3\Sigma_g^-, \nu \geq 26)$ production from O_3 photolysis consistently decreases with wavelength from about 7.3% at 193 nm (Stranges et al., 1995) to 0.06% at 240 nm (Geiser et al., 2000). We used these laboratory measurements and a third order polynomial fit to define in REPROBUS a wavelength-dependent function of the quantum for $O_2(^3\Sigma_g^-, \nu \geq 26)$ production.

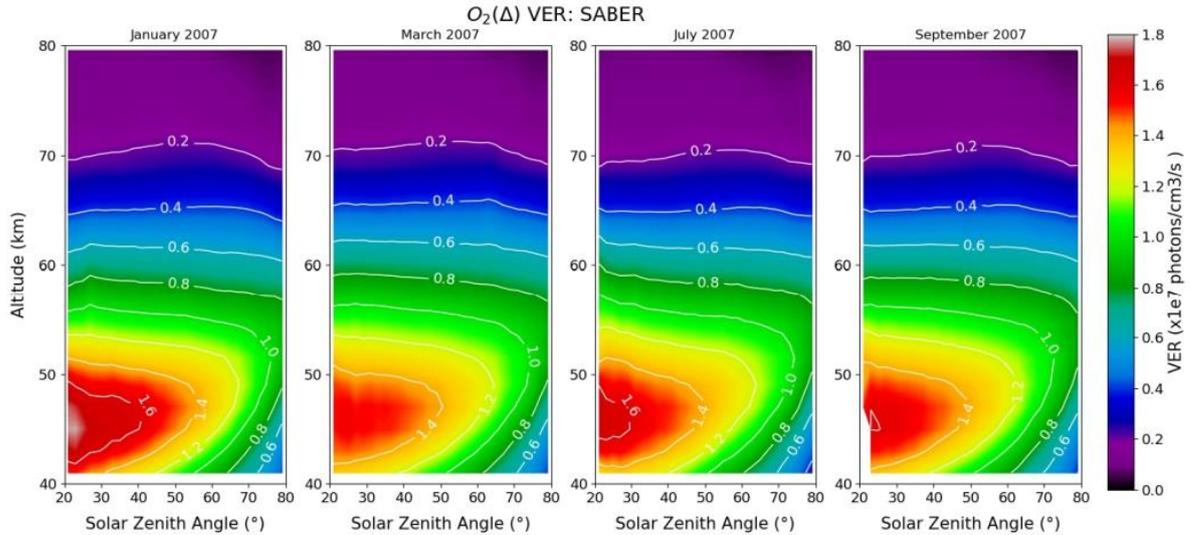


Figure 11. $O_2(^1\Delta)$ volume emission rate (photons. $cm^{-3} \cdot s^{-1}$) versus SZA observed by SABER. The data are averaged between $30^\circ N$ and $30^\circ S$. From left to right: January, March, July and September 2007.

Regarding reaction (3), measurements performed to determine the fraction of $O_2(^3\Sigma_g^-, \nu \geq 26)$ molecules that undergo vibrational relaxation to state $\nu - 1$ clearly indicate the presence of a "dark" channel, consistent with a chemical reaction forming O_3 (Rogaski et al., 1995; Toumi et al., 1996). Unexpected O and O_3 production was also observed in the effluent of He/ O_2 microplasma jet emanating into ambient air, which could be explained by reaction (4) (Ellerweg et al., 2012). In our model experiment, we considered that all $O_2(^3\Sigma_g^-, \nu \geq 26)$ formed by O_3 photolysis lead ultimately to the formation of O and O_3 .

Figure 10 (top) shows the increase in O_3 when reactions (3) and (4) are implemented in the model. The change relative to the simulation with standard chemistry is essentially located between 35 and 45 km with a maximum of about +10% at 40 km in the tropics. This result is in good agreement with those of Miller et al. (1994) and Toumi et al. (1996) who first modeled the potential impact of vibrationally excited oxygen on stratospheric ozone. In REPROBUS, this process allows to reduce the O_3 deficit in the desired altitude range. The agreement with MLS observations is notably improved at low latitudes, where the remaining deficit is now of the order of 5%–10% between 40 and 45 km (Figure 10, bottom). The production of O_3 by vibrationally excited oxygen therefore remains a possible explanation to reduce the historical ozone deficit noted in the models. However, as this process has not been fully demonstrated experimentally, the results obtained here should still be treated with caution.

4.5. $O_2(^1\Delta)$ Dayglow

In the light of the results obtained above, we finally compare the $O_2(^1\Delta)$ dayglow modeled by REPROBUS to SABER observations. We first consider the vertical distribution of the $O_2(^1\Delta)$ volume emission rate (VER, in photons. $cm^{-3} \cdot s^{-1}$), then the vertically integrated $O_2(^1\Delta)$ dayglow (in photons. $cm^{-2} \cdot s^{-1} \cdot sr^{-1}$) that will be main retrieved quantity in the 1.27 μm channel of Microcarb.

4.5.1. $O_2(^1\Delta)$ Volume Emission Rate

Figures 11 and 12 show respectively the $O_2(^1\Delta)$ volume emission rate measured by SABER between 40 and 80 km and calculated by REPROBUS in its configuration forced by the ECMWF operational analysis. The VER is averaged in the $30^\circ N$ – $30^\circ S$ latitude band and is represented according to altitude and SZA. At first order, the model correctly reproduces the airglow maximum around 45 km, whose intensity decreases and altitude increases with the SZA. The relative difference between SABER and REPROBUS (Figure 12, bottom) shows that the model tends to overestimate the $O_2(^1\Delta)$ dayglow below the emission peak between 40 and 45 km. Above the peak, the model underestimates the $O_2(^1\Delta)$ dayglow, with a maximum difference of -25% to -30% around

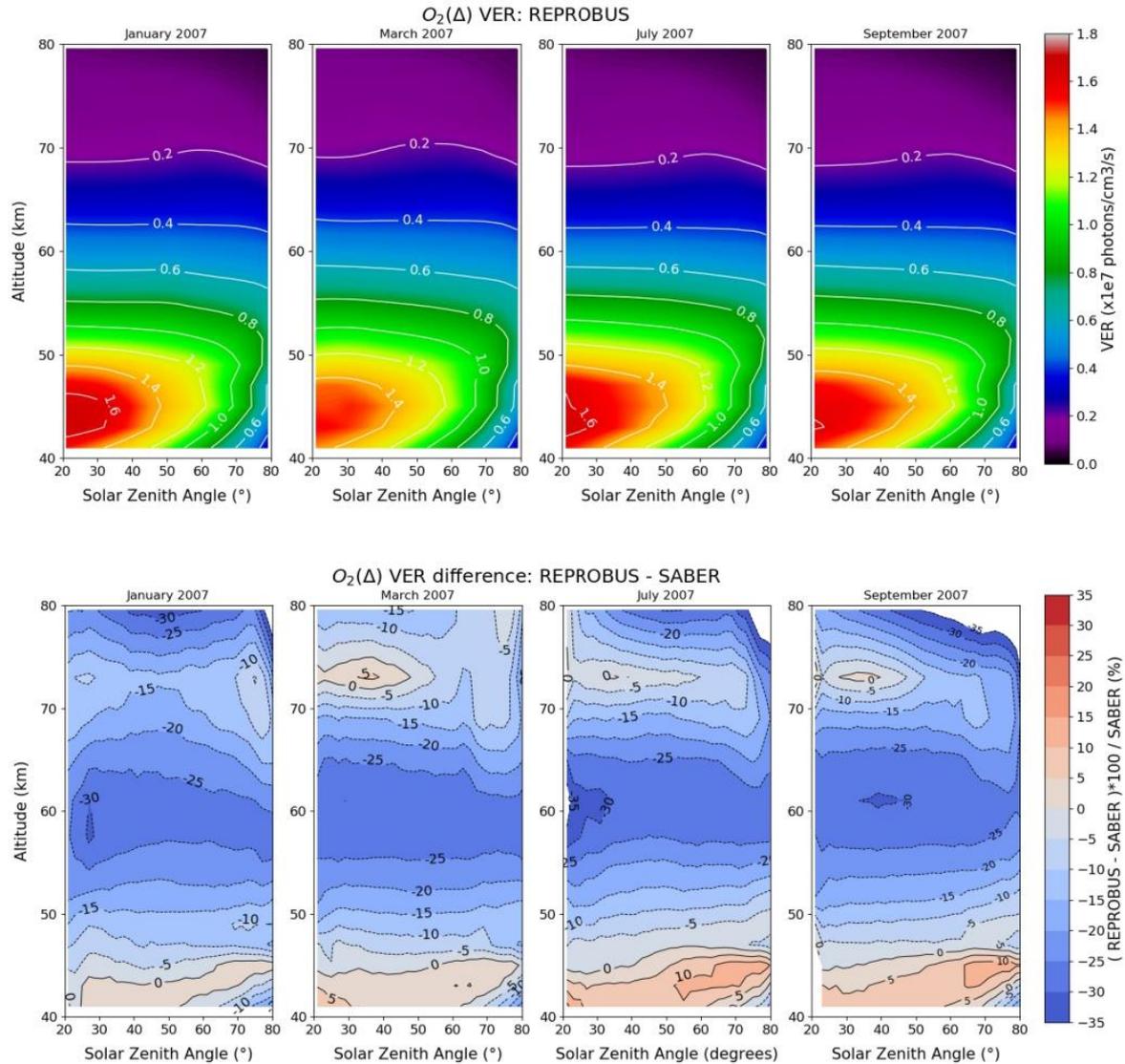


Figure 12. Top: O₂(Δ) volume emission rate (photons.cm⁻³. s⁻¹) versus SZA calculated by REPROBUS with the ECMWF operational analysis. Bottom: difference (%) with SABER. The data are averaged between 30°N and 30°S. The difference is calculated as (REPROBUS - SABER)/SABER x100. From left to right: January, March, July and September 2007.

60 km. This bias, which confirms the results of Bertaux et al. (2020), is consistent with the lack of ozone of the same amplitude identified in the model in Figure 3.

When it is forced by the ERA5 reanalysis, REPROBUS calculates a more intense O₂(Δ) dayglow at all levels between 45 and 55 km (Figure 13). Logically, the changes in the VER compared with that obtained with the operational analyses reflect those already noted for ozone. The increase in VER is directly linked to the increase in modeled ozone, which in turn results from the lower temperatures of ERA5. As a result, the agreement with SABER is much improved, with a difference generally between +5% and -5% in the altitude range where the VER is most intense, between 40 and 60 km (Figure 13). In particular, the significant underestimation of the VER (-30%) obtained with the operational analyses around 60 km is almost completely eliminated with ERA5.

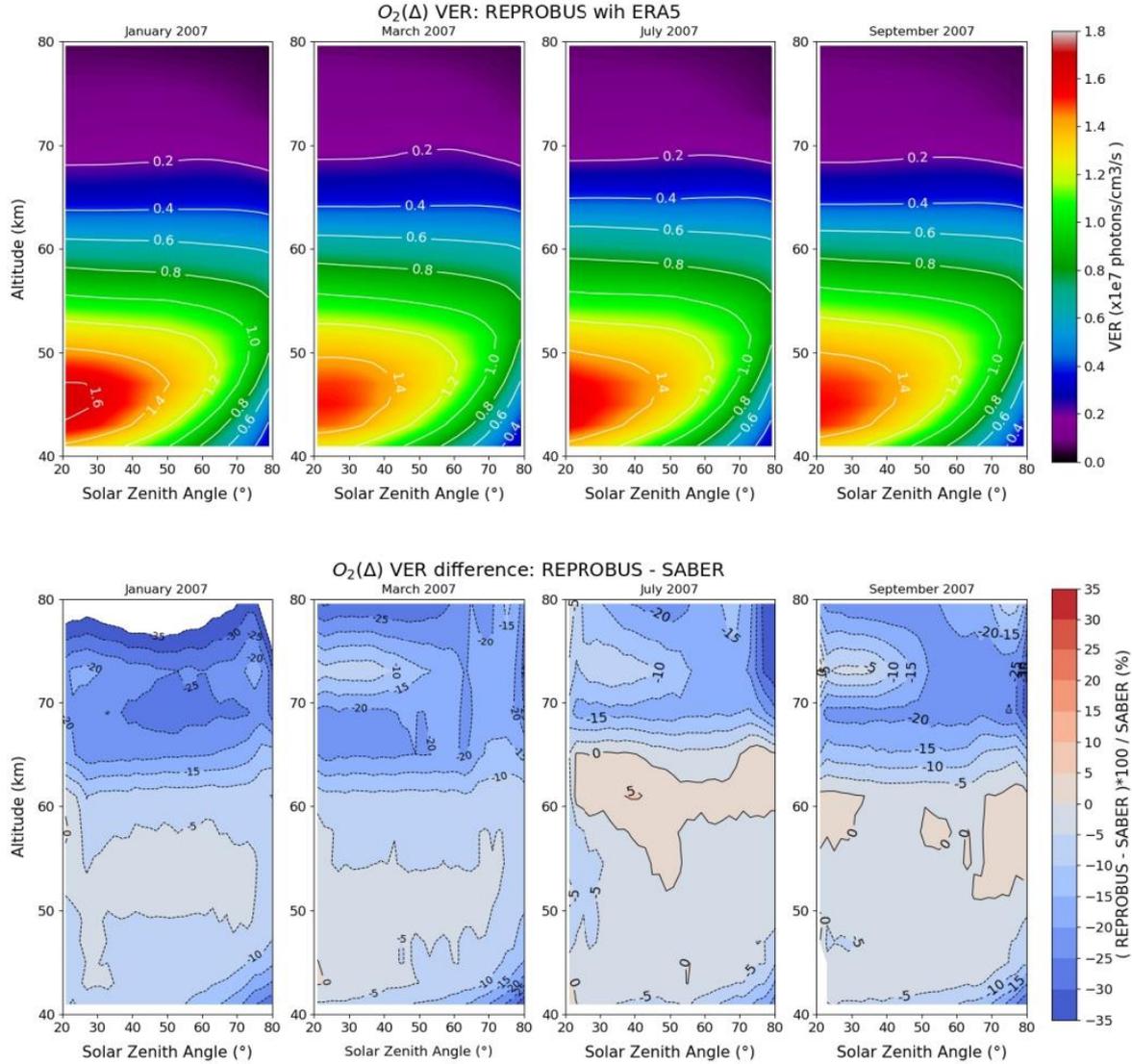


Figure 13. Top: $O_2(^1\Delta)$ volume emission rate (photons. cm^{-3} . s^{-1}) versus SZA calculated by REPROBUS with the ECMWF ERA5 reanalysis. Bottom: difference (%) with SABER. The data are averaged between $30^\circ N$ and $30^\circ S$. The difference is calculated as $(REPROBUS - SABER)/SABER \times 100$. From left to right: January, March, July and September 2007.

The only altitudes where ERA5 shows no significant improvement over operational analyses are above 65 km in January and March (70 km in July and September), where the VER is underestimated by the model by around -10% to -20% . This bias is difficult to address because of the proximity of the top of the IFS model and the absence of temperature data to assimilate. Nevertheless, the $O_2(^1\Delta)$ dayglow is small above 70 km and represents only around $\sim 3\%$ of the vertically integrated dayglow measured in nadir geometry.

4.5.2. Vertically Integrated $O_2(^1\Delta)$ Dayglow

To simulate the $O_2(^1\Delta)$ dayglow as viewed by a satellite from nadir, we have integrated vertically the VER measured by SABER and calculated by REPROBUS. In both cases the integration is performed from 40 km, the lowest altitude where the VER is retrieved by SABER, up to 80 km corresponding to the uppermost level of

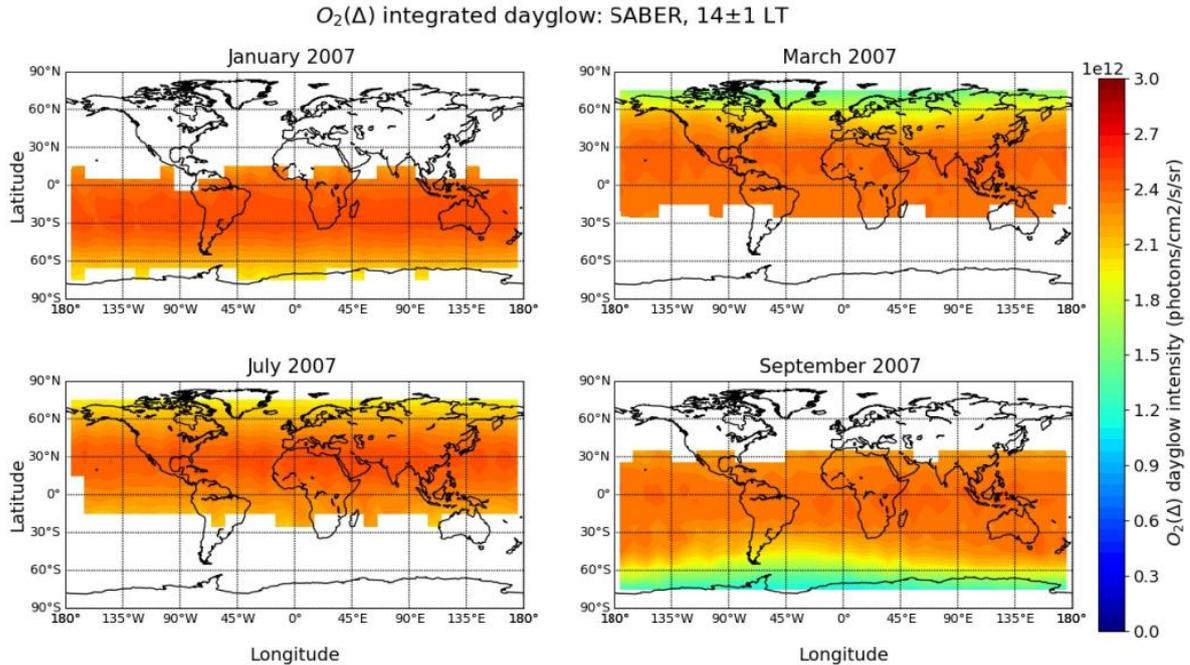


Figure 14. $O_2(^1\Delta)$ dayglow integrated between 40 and 80 km ($\text{photons}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{sr}^{-1}$) measured at 14 ± 1 LT by SABER. Left to right and top to bottom: January, March, July, and September 2007.

REPROBUS. Figure 14 presents maps of the vertically integrated $O_2(^1\Delta)$ dayglow obtained from SABER. The data are monthly averaged and are restricted to the 14 ± 1 LT window in order to filter out the variations with local time. This condition on local time, together with SABER observing geometry and the yaw maneuver performed by TIMED every 60 days, limits the latitudinal coverage of the data for a given month. As already shown by Bertaux et al. (2020) from the SCIAMACHY data, the dayglow maps in Figure 14 are almost independent of longitude. At a given local time, the $O_2(^1\Delta)$ brightness is lower at high latitudes due to the larger SZA. The region of maximum brightness moves with the season and follows the latitude of the sub-solar point. This illustrates again the importance of the SZA as the main driver of the vertically integrated $O_2(^1\Delta)$ airglow intensity. The only exception to this rule can be seen in September 2007 near 60°S , when the displacement off the pole of the ozone-polar vortex caused a local reduction in the $O_2(^1\Delta)$ airglow over the 45°W sector.

Figure 15 maps the $O_2(^1\Delta)$ brightness calculated by REPROBUS when forced by the ECMWF operational analysis and the ERA5 reanalysis, respectively. As expected, the high latitudes in winter, not sampled by SABER, show a sharp reduction in the $O_2(^1\Delta)$ brightness calculated by the model, dropping to zero in the polar night regions. At low and mid-latitudes, REPROBUS shows a pattern identical to that of SABER, with the quasi-absence of longitudinal variations and the seasonal displacement of the $O_2(^1\Delta)$ emission maximum along the sub-solar point. In September 2007 near 60°S , the local reduction in the $O_2(^1\Delta)$ emission associated with the displacement of the polar vortex is also reproduced by REPROBUS.

The relative difference between SABER and REPROBUS forced by the ECMWF operational analysis is shown in Figure 16 (left). It can be seen that the model underpredicts the $O_2(^1\Delta)$ brightness at all latitudes and seasons. On an annual average, the brightness deficit in REPROBUS compared with SABER is $-11.0 \pm 2.7\%$. This result is consistent with the -13% deficit found by Bertaux et al. (2020) who used a limited set (April 2007) of SCIAMACHY nadir-viewing observations as reference. In Figure 16 (right), the use of ERA5 reanalysis to drive REPROBUS leads to a systematic increase in the $O_2(^1\Delta)$ brightness. This result is expected because of the strong increase in VER previously seen in the 50–70 km layer. As a result, although still slightly underestimated, the integrated $O_2(^1\Delta)$ airglow calculated with the ERA5 reanalysis is significantly closer to SABER than that calculated with the operational analysis. On a global and annual average, the difference between REPROBUS and

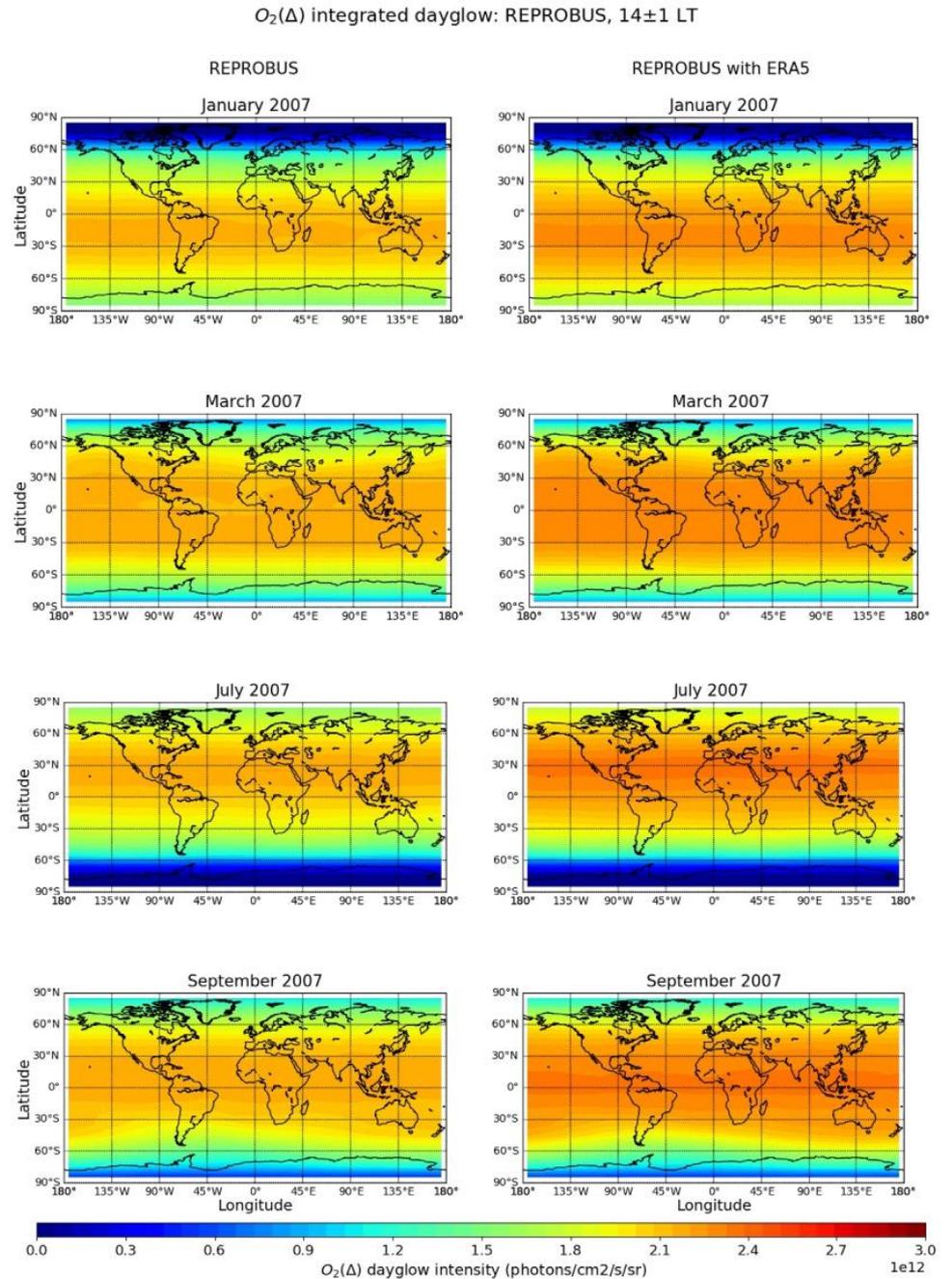


Figure 15. $O_2(^1\Delta)$ dayglow integrated between 40 and 80 km (photons·cm⁻²·s⁻¹·sr⁻¹) calculated at 14 ± 1 LT by REPROBUS with the ECMWF operational analysis (left) and REPROBUS with the ERA5 reanalysis (right). Top to bottom: January, March, July, and September 2007.

SABER drops to $-4.2 \pm 2.8\%$. The fact that this difference remains negative can be attributed to the lack of ozone and $O_2(^1\Delta)$ VER that persists between 35 and 45 km. Nevertheless, a major part of the initial bias in Figure 16 (left) has been eliminated by using the colder ERA5 temperatures in the mesosphere. Even when integrated

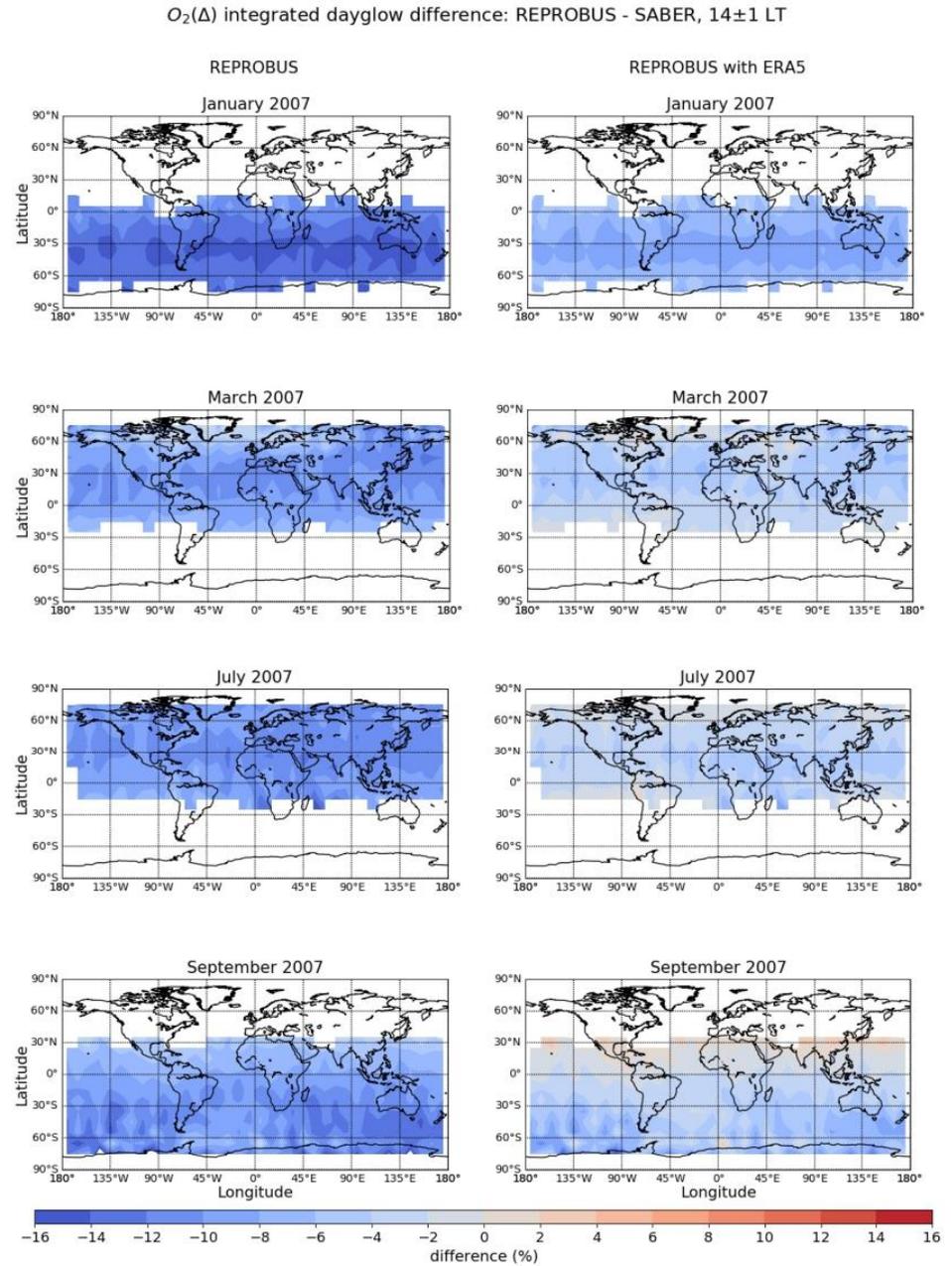


Figure 16. Difference (%) between the $O_2(^1\Delta)$ dayglow calculated by REPROBUS with the ECMWF operational analysis and measured by SABER (left) and calculated by REPROBUS with the ECMWF ERA5 reanalysis and measured by SABER (right). Data are integrated between 40 and 80 km at 14 ± 1 LT. The difference is calculated as $(\text{REPROBUS-SABER}) / \text{SABER} \times 100$. Top to bottom: January, March, July, and September 2007.

vertically, in order to simulate a measurement in nadir geometry, the use of accurate temperatures in the mesosphere is therefore a key factor for an accurate estimate of the $O_2(^1\Delta)$ brightness with a chemical model. In addition to the ERA5 temperatures, the inclusion of the effect of vibrationally excited oxygen as envisaged in Section 4.4 reduces the difference between the model and SABER to $-1.6 \pm 2.9\%$.

5. Conclusions

In this work, we investigated the three-dimensional climatology of the $O_2(^1\Delta)$ dayglow as calculated by a state-of-the-art chemistry-transport model. On the basis of the MLS data, we have established the causes of the $O_2(^1\Delta)$ dayglow deficit in the simulations carried out with the same model by Bertaux et al. (2020). This lack of dayglow is clearly associated with a significant ozone deficit in the model, particularly marked (-20% to -30%) near the stratopause and in the lower mesosphere (45–60 km).

We find that the ozone deficit is due to excessively high temperatures (+15K) of the nominal meteorological analyses used to drive the model in the mesosphere. The use of lower analyzed temperatures (ERA5), in better agreement with the observations, slows down both the HO_x catalytic cycles (by shifting the equilibrium between O and O_3) and the Chapman O_x loss reaction. These two factors combined lead to an almost total elimination of the O_3 and $O_2(^1\Delta)$ deficits in the lower mesosphere.

Around 35–45 km, however, the model still has a negative ozone bias of around -10% to -15% compared with observations. This problem is a continuation of the “historical” ozone deficit noted in the middle stratosphere by numerous past studies, and does not seem to be resolved by the use of the most recent kinetic data. We have tested the additional production of ozone by vibrationally excited oxygen, as theorized by Price et al. (1993). By increasing ozone by nearly 10% in the desired altitude range, this process remains an attractive solution to the modeled ozone deficit in the stratosphere. However, its existence remains somewhat speculative in the absence of full experimental demonstration.

We simulated the vertically integrated $O_2(^1\Delta)$ dayglow to reproduce the observing conditions of Microcarb or any other instrument covering the 1.27 μm band in nadir geometry. When our three-dimensional model is forced by the ECMWF operational analysis of 2007, the calculated $O_2(^1\Delta)$ dayglow is biased low with a mean difference of $-11.0 \pm 2.7\%$ relative to the SABER measurements. However, as with ozone, we find that this result is very sensitive to mesospheric temperatures: the use of the cooler ERA5 reanalysis to drive the model reduces the bias by a factor of nearly 3, for an average result of $-4.2 \pm 2.8\%$. The slight underestimation that persists with ERA5 is mostly attributable to the uncorrected negative bias of ozone between 35 and 45 km.

Future space missions using the 1.27 μm band to measure the air column and ultimately CO_2 may not have the spectral resolution required to disentangle the $O_2(^1\Delta)$ emission from the $O_2(^1\Delta)$ absorption (Bertaux et al., 2020). In this case, a chemistry-transport model similar to that used here will be required to calculate the $O_2(^1\Delta)$ theoretical emission, and remove it from the observed spectra. Our work shows that particular attention needs to be paid to the accuracy of the mesospheric temperatures used for this calculation. As meteorological analyses suffer cruelly from a lack of data assimilated in the mesosphere, the quality of the underlying weather prediction model (IFS in the case of ECMWF) in that region plays a decisive role in the quality of the representation of the $O_2(^1\Delta)$ dayglow.

Data Availability Statement

The MLS, SABER and Model data presented in this study are available in this in-text data citation reference: Diouf (2023). Global SABER data are available on the dedicated SABER website: <https://saber.gats-inc.com/>. The MLS data products are available on <https://search.earthdata.nasa.gov/search?fi=MLS>.

References

- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson Jr., R. F., Kerr, J. A., & Troe, J. (2005). Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. *IUPAC Subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry*, 20. http://rxp.chem.ox.ac.uk/IUPACsumm_web_latest.pdf
- Baluja, K. L., & Zeppen, C. J. (1988). Excitation energies and oscillator strengths for the allowed transitions $2p4\ 3P$ to $2s2p5\ 3P0$ and $2p4\ 1D$, $1S$ to $2s2p5\ 1P0$ in the OI isoelectronic sequence. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 21(1), 15–24. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/21/1/002>
- Bechtold, P., Orr, A., Morcrette, J.-J., Engelen, R., Flemming, J., & Janiskova, M. (2009). Improvements in the stratosphere and mesosphere of the IFS. *ECMWF newsletter*, 120, 22–31.

Acknowledgments

M. M. N. D. gratefully acknowledges support from the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) and ACRI-St. The authors also thank the Jet Propulsion Lab (JPL) for access to the Aura MLS data and the SABER (<ftp://saber.gats-inc.com/>) data processing and science teams.

- Bertaux, J. L., Hauchecorne, A., Lefèvre, F., Bréon, F. M., Blanot, L., Jouget, D., et al. (2020). The use of the 1.27 μm O_2 absorption band for greenhouse gas monitoring from space and application to MicroCarb. *Atmospheric Measurement Techniques*, 13(6), 3329–3374. <https://doi.org/10.5194/amt-13-3329-2020>
- Bovensmann, H., Burrows, J. P., Buchwitz, M., Frerick, J., Noel, S., Rozanov, V. V., et al. (1999). SCIAMACHY: Mission objectives and measurement modes. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 56(2), 127–150. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1999\)056<0127:smoamm>2.0.co;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1999)056<0127:smoamm>2.0.co;2)
- Burkholder, J. A., Sander, S. P., Abbatt, J. P. D., Barker, J. R., Cappa, C., Crouse, J. D., & Wine, P. H. (2019). *Chemical Kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation No. 19, JPL publication 19-5, NASA panel for data evaluation, National aeronautics and space administration, jet propulsion laboratory*. California Institute of Technology. Retrieved from <https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/NASA-JPL%20Evaluation%2019-5.pdf>
- Burrows, J. P., Hölzle, E., Goede, A. P. H., Visser, H., & Fricke, W. (1995). SCIAMACHY—Scanning imaging absorption spectrometer for atmospheric chartography. *Acta Astronautica*, 35(7), 445–451. [https://doi.org/10.1016/0094-5765\(94\)00278-T](https://doi.org/10.1016/0094-5765(94)00278-T)
- Butler, D. M. (1978). The uncertainty in ozone calculations by a stratospheric photochemistry model. *Geophysical Research Letters*, 5(9), 769–772. <https://doi.org/10.1029/GL005i009p00769>
- Canty, T., Pickett, H. M., Salawitch, R. J., Jucks, K. W., Traub, W. A., & Waters, J. W. (2006). Stratospheric and mesospheric HO_x: Results from Aura MLS and FIRS-2. *Geophysical Research Letters*, 33(12). <https://doi.org/10.1029/2006GL025964>
- Canolle, D., Moinat, P., Teyssède, H., Giraud, L., Josse, B., & Lefèvre, F. (2017). ASIS v1.0: An adaptive solver for the simulation of atmospheric chemistry. *Geoscientific Model Development*, 10(4), 1467–1485. <https://doi.org/10.5194/gmd-10-1467-2017>
- Clancy, R. T., Sandor, B. J., Rusch, D. W., & Muhleman, D. O. (1994). Microwave observations and modeling of O₃, H₂O, and HO₂ in the mesosphere. *Journal of Geophysical Research*, 99(D3), 5465–5473. <https://doi.org/10.1029/93JD03471>
- Conway, R. R., Stevens, M. H., Cardon, J. G., Zasadil, S. E., Brown, C. M., Morrill, J. S., & Mount, G. H. (1996). Satellite measurements of hydroxyl in the mesosphere. *Geophysical Research Letters*, 23(16), 2093–2096. <https://doi.org/10.1029/96GL01401>
- Conway, R. R., Summers, M. E., Stevens, M. H., Cardon, J. G., Preusse, P., & Offermann, D. (2000). Satellite observations of upper stratospheric and mesospheric OH: The HO_x dilemma. *Geophysical Research Letters*, 27(17), 2613–2616. <https://doi.org/10.1029/2000GL01698>
- Dakermanji, G., Butler, M., Carlsson, P. U., & Temkin, D. (1997). The thermosphere, ionosphere, mesosphere energetics and dynamics (TIMED) spacecraft power system. In *IECEC-97 proceedings of the thirty-second intersociety energy conversion engineering conference (cat. No. 97CH6203)* (Vol. 1, pp. 544–549). IEEE. Retrieved from <https://ieeexplore.ieee.org/document/659248>
- Diouf, M. (2023). Data of the article: Three-dimensional modeling of the O₂ (1Δ) dayglow and implications for ozone in the middle atmosphere [Dataset]. *Mendeley Data*. <https://doi.org/10.17632/25FDMBCGGP.1>
- Drouin, B. J., Benner, D. C., Brown, L. R., Cich, M. J., Crawford, T. J., Devi, V. M., et al. (2017). Multispectrum analysis of the oxygen A-band. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 186, 118–138. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.03.037>
- Ehard, B., Malardel, S., Dörnbrack, A., Käpfer, B., Käpfer, N., & Wedi, N. (2017). Comparing ECMWF high-resolution analyses with lidar temperature measurements in the middle atmosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 144(712), 633–640. <https://doi.org/10.1002/qj.3206>
- Ellerweg, D., Von Keudell, A., & Benedikt, J. (2012). Unexpected O and O₃ production in the effluent of He/O₂ microplasma jets emanating into ambient air. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(3), 034019. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/3/034019>
- Eluszkiewicz, J., & Allen, M. (1993). A global analysis of the ozone deficit in the upper stratosphere and lower mesosphere. *Journal of Geophysical Research*, 98(D1), 1069–1082. <https://doi.org/10.1029/92JD01912>
- Englert, C. R., Stevens, M. H., Siskind, D. E., Harlander, J. M., & Roesler, F. L. (2010). Spatial heterodyne imager for mesospheric radicals on STPSat-1. *Journal of Geophysical Research*, 115(D20). <https://doi.org/10.1029/2010JD014398>
- Englert, C. R., Stevens, M. H., Siskind, D. E., Harlander, J. M., Roesler, F. L., Pickett, H. M., et al. (2008). First results from the spatial heterodyne imager for mesospheric radicals (SHIMMER): Diurnal variation of mesospheric hydroxyl. *Geophysical Research Letters*, 35(19). <https://doi.org/10.1029/2008GL035420>
- Evans, W. F. J., Hunten, D. M., Llewellyn, E. J., & Jones, A. V. (1968). Altitude profile of the infrared atmospheric system of oxygen in the dayglow. *Journal of Geophysical Research*, 73(9), 2885–2896. <https://doi.org/10.1029/JA073i009p02885>
- Frankenberg, C., Pollock, R., Lee, R. A. M., Rosenberg, R., Blavier, J. F., Crisp, D., et al. (2015). The orbiting carbon observatory (OCO-2): Spectrometer performance evaluation using pre-launch direct sun measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(1), 301–313. <https://doi.org/10.5194/amt-8-301-2015>
- Frederick, J. E., Guenther, B. W., Hays, P. B., & Heath, D. F. (1978). Ozone profiles and chemical loss rates in the tropical stratosphere deduced from backscatter ultraviolet measurements. *Journal of Geophysical Research*, 83(C2), 953–958. <https://doi.org/10.1029/JC083iC02p00953>
- Froidevaux, L., Allen, M., & Yung, Y. L. (1985). A critical analysis of ClO and O₃ in the mid-latitude stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, 90(D7), 12999–13029. <https://doi.org/10.1029/JD090iD07p12999>
- Froidevaux, L., Jiang, Y. B., Lambert, A., Livesey, N. J., Read, W. G., Waters, J. W., et al. (2008). Validation of Aura microwave limb sounder stratospheric ozone measurements. *Journal of Geophysical Research*, 113(D15), D15S20. <https://doi.org/10.1029/2007JD008771>
- Geiser, J. D., Dylewski, S. M., Mueller, J. A., Wilson, R. J., Toumi, R., & Houston, P. L. (2000). The vibrational distribution of O₂ ($X^3\Sigma_g^-$) produced in the photodissociation of ozone between 226 and 240 and at 266 nm. *The Journal of Chemical Physics*, 112(3), 1279–1286. <https://doi.org/10.1063/1.480679>
- Gibson, S. T., Gies, H. P. F., Blake, A. J., McCoy, D. G., & Rogers, P. J. (1983). Temperature dependence in the Schumann-Runge photoabsorption continuum of oxygen. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 30(5), 385–393. [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(83\)90101-2](https://doi.org/10.1016/0022-4073(83)90101-2)
- Groß, J. U., Müller, R., Becker, G., McKenna, D. S., & Crutzen, P. J. (1999). The upper stratospheric ozone budget: An update of calculations based on HALOE data. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 34(2), 171–183. <https://doi.org/10.1023/a:1006290927549>
- Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horányi, A., Muñoz-Sabater, J., et al. (2020). The ERA5 global reanalysis. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 146(730), 1999–2049. <https://doi.org/10.1002/qj.3803>
- Jiang, Y. B., Froidevaux, L., Lambert, A., Livesey, N. J., Read, W. G., Waters, J. W., et al. (2007). Validation of Aura microwave limb sounder ozone by ozonesonde and lidar measurements. *Journal of Geophysical Research*, 112(D24). <https://doi.org/10.1029/2007JD008776>
- Jones, W. H., & Welker, J. (1970). Mid-latitude rocket observations of the altitude profile of the O₂a¹Delta g¹/X³Sigma g plus/transition. (No. NASA-TM-X-65606).
- Jonsson, A. I., De Grandpre, J., Fomichev, V. I., McConnell, J. C., & Beagley, S. R. (2004). Doubled CO₂-induced cooling in the middle atmosphere: Photochemical analysis of the ozone radiative feedback. *Journal of Geophysical Research*, 109(D24). <https://doi.org/10.1029/2004jd005093>

- Jucks, K. W., Johnson, D. G., Chance, K. V., Traub, W. A., Margitan, J. J., Osterman, G. B., et al. (1998). Observations of OH, HO₂, H₂O, and O₃ in the upper stratosphere: Implications for HOx photochemistry. *Geophysical Research Letters*, 25(21), 3935–3938. <https://doi.org/10.1029/1998GL900009>
- Khosravi, R., Brasseur, G. P., Smith, A. K., Rusch, D. W., Waters, J. W., & Russell III, J. M. (1998). Significant reduction in the stratospheric ozone deficit using a three-dimensional model constrained with UARS data. *Journal of Geophysical Research*, 103(D13), 16203–16219. <https://doi.org/10.1029/98JD01084>
- Kuze, A., Suto, H., Shiomi, K., Kawakami, S., Tanaka, M., Ueda, Y., et al. (2016). Update on GOSAT TANSO-FTS performance, operations, and data products after more than 6 years in space. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(6), 2445–2461. <https://doi.org/10.5194/amt-9-2445-2016>
- Lafferty, W. J., Solodov, A. M., Lugez, C. L., & Fraser, G. T. (1998). Rotational line strengths and self-pressure-broadening coefficients for the 1.27- μm , a 1 Δ g-X 3 Σ g-v=0-0 band of O₂. *Applied Optics*, 37(12), 2264–2270. <https://doi.org/10.1364/AO.37.002264>
- Lefevre, F., Brasseur, G. P., Folkins, I., Smith, A. K., & Simon, P. (1994). Chemistry of the 1991–1992 stratospheric winter: Three-dimensional model simulations. *Journal of Geophysical Research*, 99(D4), 8183–8195. <https://doi.org/10.1029/93JD03476>
- Lefevre, F., Figarol, F., Carslaw, K. S., & Peter, T. (1998). The 1997 Arctic ozone depletion quantified from three-dimensional model simulations. *Geophysical Research Letters*, 25(13), 2425–2428. <https://doi.org/10.1029/98GL51812>
- Lewis, B. R., Vardavas, I. M., & Carver, J. H. (1983). The aeronomic dissociation of water vapor by solar H Lyman α radiation. *Journal of Geophysical Research*, 88(A6), 4935–4940. <https://doi.org/10.1029/JA088iA06p04935>
- Livesey, N., Read, W., Wagner, P., Froidevaux, L., Santee, M., Schwartz, M., & Wu, D. L. (2020). Version 5.0 x level 2 and 3 data quality and description document.version 5.0-1.0 a. *Jet Propulsion Laboratory*. https://mli.jpl.nasa.gov/data/v5-0_data_quality_document.pdf
- Livesey, N. J., Filipiak, M. J., Froidevaux, L., Read, W. G., Lambert, A., Santee, M. L., et al. (2008). Validation of Aura Microwave Limb Sounder O₃ and CO observations in the upper troposphere and lower stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, 113(D15). <https://doi.org/10.1029/2007JD008805>
- Llewellyn, E. J., Lloyd, N. D., Degenstein, D. A., Gattinger, R. L., Petelina, S. V., Bourassa, A. E., & Nordh, L. (2004). The OSIRIS instrument on the Odin spacecraft. *Canadian Journal of Physics*, 82(6), 411–422. <https://doi.org/10.1139/p04-00>
- Madronich, S., & Floege, S. (1998). *The role of solar radiation in atmospheric chemistry* (pp. 1–26). Springer-Verlag.
- Marlton, G., Charlton-Perez, A., Harrison, G., Polichtchouk, I., Hauchecorne, A., Keckhut, P., et al. (2021). Using a network of temperature lidars to identify temperature biases in the upper stratosphere in ECMWF reanalyses. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(8), 6079–6092. <https://doi.org/10.5194/acp-21-6079-2021>
- McElroy, M. B., & Salawitch, R. J. (1989). Changing composition of the global stratosphere. *Science*, 243(4892), 763–770. <https://doi.org/10.1126/science.243.4892.763>
- Miller, R. L., Suits, A. G., Houston, P. L., Toumi, R., Mack, J. A., & Wodtke, A. M. (1994). The "ozone deficit" problem: O₂ (X, v \geq 26)+O (3 P) from 226-nm ozone photodissociation. *Science*, 265(5180), 1831–1838. <https://doi.org/10.1126/science.265.5180.1831>
- Mlynczak, M. G. (1997). Energetics of the mesosphere and lower thermosphere and the SABER experiment. *Advances in Space Research*, 20(6), 1177–1183. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(97\)00769-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(97)00769-2)
- Mlynczak, M. G., Marshall, B. T., Martin-Torres, F. J., Russell III, J. M., Thompson, R. E., Remsberg, E. E., & Gordley, L. L. (2007). Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission Radiometry observations of daytime mesospheric O₂ (1 Δ) 1.27 μm emission and derivation of ozone, atomic oxygen, and solar and chemical energy deposition rates. *Journal of Geophysical Research*, 112(D15). <https://doi.org/10.1029/2006JD008355>
- Mlynczak, M. G., & Russell, J. M. (1995). An overview of the SABER experiment for the TIMED mission. *Optical remote sensing of the atmosphere*, MA2. <https://doi.org/10.1364/orsa.1995.ma2>
- Mlynczak, M. G., Solomon, S., & Zaras, D. S. (1993). An updated model for O₂ (a 1 Δ g) concentrations in the mesosphere and lower thermosphere and implications for remote sensing of ozone at 1.27 μm . *Journal of Geophysical Research*, 98(D10), 18639–18648. <https://doi.org/10.1029/93JD01478>
- Natarajan, M., & Callis, L. B. (1989). Examination of stratospheric ozone photochemistry in light of recent data. *Geophysical Research Letters*, 16(5), 473–476. <https://doi.org/10.1029/GL016i005p00473>
- Noxon, J. F., & Jones, A. V. (1962). Observation of the (0, 0) band of the (1 Δ g-3 Σ g-) system of oxygen in the day and twilight airglow. *Nature*, 196(4850), 157–158. <https://doi.org/10.1038/196157a0>
- Ogawa, S., & Ogawa, M. (1975). Absorption cross sections of O₂ (a 1 Δ g) and O₂ (X 3 Σ g-) in the region from 1087 to 1700 Å. *Canadian Journal of Physics*, 53(19), 1845–1852. <https://doi.org/10.1139/p75-236>
- Pasternak, F., Bernard, P., Georges, L., & Pascal, V. (2017). (Vol. 10562, pp. 485–497). The microcarb instrument. *International Conference on Space Optics—ICSO 2016*.
- Pickett, H. M., Drouin, B. J., Canty, T., Kovalenko, L. J., Salawitch, R. J., Livesey, N. J., et al. (2006). Validation of Aura MLS HOx measurements with remote-sensing balloon instruments. *Geophysical Research Letters*, 33(1). <https://doi.org/10.1029/2005gl024048>
- Pickett, H. M., Drouin, B. J., Canty, T., Salawitch, R. J., Fuller, R. A., Perun, V. S., et al. (2008). Validation of Aura Microwave limb sounder OH and HO₂ measurements. *Journal of Geophysical Research*, 113(D16). <https://doi.org/10.1029/2007JD008775>
- Price, J. M., Mack, J. A., Rogaski, C. A., & Wodtke, A. M. (1993). Vibrational-state-specific self-relaxation rate constant. Measurements of highly vibrationally excited O₂ (v= 19–28). *Chemical Physics*, 175(1), 83–98. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(93\)80230-7](https://doi.org/10.1016/0301-0104(93)80230-7)
- Remsberg, E., Lingenfeller, G., Natarajan, M., Gordley, L., Marshall, B. T., & Thompson, E. (2007). On the quality of the Nimbus 7 LIMS version 6 ozone for studies of the middle atmosphere. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 105(3), 492–518. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2006.12.005>
- Rogaski, C. A., Mack, J. A., & Wodtke, A. M. (1995). State-to-state rate constants for relaxation of highly vibrationally excited O₂ and implications for its atmospheric fate. *Faraday Discussions*, 100, 229–251. <https://doi.org/10.1039/FD9950000229>
- Rusch, D. W., & Eckman, R. S. (1985). Implications of the comparison of ozone abundances measured by the Solar Mesosphere Explorer to model calculations. *Journal of Geophysical Research*, 90(D7), 12991–12998. <https://doi.org/10.1029/JD090iD07p12991>
- Russell, J. M., Mlynczak, M. G., Gordley, L. L., Tansock Jr., J. J., & Esplin, R. W. (1999). Overview of the SABER experiment and preliminary calibration results. In *Optical spectroscopic techniques and instrumentation for atmospheric and space research III* (Vol. 3756, pp. 277–288). SPIE. Retrieved from https://digitalcommons.usu.edu/sdl_ptubs/114
- Sandor, B. J., & Clancy, R. T. (1998). Mesospheric HOx chemistry from diurnal microwave observations of HO₂, O₃, and H₂O. *Journal of Geophysical Research*, 103(D11), 13337–13351. <https://doi.org/10.1029/98jd00432>
- Sandor, B. J., Clancy, R. T., Rusch, D. W., Randall, C. E., Eckman, R. S., Siskind, D. S., & Muhleman, D. O. (1997). Microwave observations and modeling of O₂ (1 Δ g) and O₃ diurnal variation in the mesosphere. *Journal of Geophysical Research*, 102(D7), 9013–9028. <https://doi.org/10.1029/96JD03585>

- Schwartz, M. J., Lambert, A., Manney, G. L., Read, W. G., Livesey, N. J., Froidevaux, L., et al. (2008). Validation of the Aura microwave limb sounder temperature and geopotential height measurements. *Journal of Geophysical Research*, *113*(D15). <https://doi.org/10.1029/2007JD008783>
- Siskind, D. E., Connor, B. J., Eckman, R. S., Remsburg, E. E., Tsou, J. J., & Parrish, A. (1995). An intercomparison of model ozone deficits in the upper stratosphere and mesosphere from two data sets. *Journal of Geophysical Research*, *100*(D6), 11191–11201. <https://doi.org/10.1029/95JD00366>
- Siskind, D. E., Froidevaux, L., Russell, J. M., & Lean, J. (1998). Implications of upper stratospheric trace constituent changes observed by HALOE for O₃ and ClO from 1992 to 1995. *Geophysical Research Letters*, *25*(18), 3513–3516. <https://doi.org/10.1029/98GL02664>
- Siskind, D. E., Stevens, M. H., Englert, C. R., & Mlynczak, M. G. (2013). Comparison of a photochemical model with observations of mesospheric hydroxyl and ozone. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *118*(1), 195–207. <https://doi.org/10.1029/2012JD017971>
- Solomon, S., Rusch, D. W., Thomas, R. J., & Eckman, R. S. (1983). Comparison of mesospheric ozone abundances measured by the Solar Mesosphere Explorer and model calculations. *Geophysical Research Letters*, *10*(4), 249–252. <https://doi.org/10.1029/GL10i004p00249>
- Stranges, D., Yang, X., Chesko, J. D., & Suits, A. G. (1995). Photodissociation of ozone at 193 nm by high-resolution photofragment translational spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, *102*(15), 6067–6077. <https://doi.org/10.1063/1.469341>
- Summers, M. E., Conway, R. R., Siskind, D. E., Stevens, M. H., Offermann, D., Riese, M., et al. (1997). Implications of satellite OH observations for middle atmospheric H₂O and ozone. *Science*, *277*(5334), 1967–1970. <https://doi.org/10.1126/science.277.5334.1967>
- Thomas, R. J., Barth, C. A., Rusch, D. W., & Sanders, R. W. (1984). Solar Mesosphere Explorer near-infrared spectrometer: Measurements of 1.27- μ m radiances and the inference of mesospheric ozone. *Journal of Geophysical Research*, *89*(D6), 9569–9580. <https://doi.org/10.1029/JD089iD06p09569>
- Toumi, R., Houston, P. L., & Wodtke, A. M. (1996). Reactivate O₂ ($v \geq 26$) as a source of stratospheric O₃. *The Journal of Chemical Physics*, *104*(2), 775–776. <https://doi.org/10.1063/1.471642>
- Wang, S., Li, K. F., Pongetti, T. J., Sander, S. P., Yung, Y. L., Liang, M. C., et al. (2013). Midlatitude atmospheric OH response to the most recent 11-y solar cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *110*(6), 2023–2028. <https://doi.org/10.1073/pnas.1117790110>
- Waters, J. W., Froidevaux, L., Harwood, R. S., Jarnot, R. F., Pickett, H. M., Read, W. G., et al. (2006). The earth observing system microwave limb sounder (EOS MLS) on the Aura satellite. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, *44*(5), 1075–1092. <https://doi.org/10.1109/tgrs.2006.873771>
- Wiens, J. T. (2005). *Ozone retrievals from the oxygen infrared channels of the OSIRIS infrared imager*. (Doctoral dissertation, University of Saskatchewan). Retrieved from <http://hdl.handle.net/10388/etd-07042005-095222>
- Williamson, D. L., & Rasch, P. J. (1989). Two-dimensional semi-Lagrangian transport with shape-preserving interpolation. *Monthly Weather Review*, *117*(1), 102–129. [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(1989\)117<0102:tdsltw>2.0.co;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(1989)117<0102:tdsltw>2.0.co;2)
- Zarboo, A., Bender, S., Burrows, J. P., Orphal, J., & Sinnhuber, M. (2018). Retrieval of O₂ (1 Σ) and O₂ (1 Δ) volume emission rates in the mesosphere and lower thermosphere using SCIAMACHY MLT limb scans. *Atmospheric Measurement Techniques*, *11*(1), 473–487. <https://doi.org/10.5194/amt-11-473-2018>

Références

- Andrews, D. G., Holton, J. R., & Leovy, C. B. (1987). *Middle atmosphere dynamics* (No. 40). Academic press.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson Jr., R. F., Kerr, J. A., & Troe, J. (2005). Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. IUPAC Subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry, 20. http://rpw.chem.ox.ac.uk/IUPACsumm_web_latest.pdf
- Badger, R. M., Wright, A. C., & Whitlock, R. F. (1965). Absolute intensities of the discrete and continuous absorption bands of oxygen gas at 1.26 and 1.065 μ and the radiative lifetime of the 1Δ g state of oxygen. *The Journal of Chemical Physics*, 43(12), 4345-4350. <https://doi.org/10.1063/1.1696694>
- Baldwin, M. P., & Dunkerton, T. J. (2001). Stratospheric harbingers of anomalous weather regimes. *Science*, 294(5542), 581-584. <https://www.jstor.org/stable/3085184>
- Baldwin, M. P., Ayarzagüena, B., Birner, T., Butchart, N., Butler, A. H., Charlton-Perez, A. J., ... & Pedatella, N. M. (2021). Sudden stratospheric warmings. *Reviews of Geophysics*, 59(1), e2020RG000708. <https://doi.org/10.1029/2020RG000708>
- Baluja, K. L., & Zeippen, C. J. (1988). Excitation energies and oscillator strengths for the allowed transitions $2p^4\ 3P$ to $2s2p^5\ 3P^0$ and $2p^4\ 1D$, $1S$ to $2s2p^5\ 1P^0$ in the OI isoelectronic sequence. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 21(1), 15. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/21/1/002>
- Bates, D. R., & Nicolet, M. (1950). The photochemistry of atmospheric water vapor. *Journal of Geophysical Research*, 55(3), 301-327. <https://doi.org/10.1029/JZ055i003p00301>
- Bates, D. R., & Witherspoon, A. E. (1952). The photo-chemistry of some minor constituents of the earth's atmosphere (CO_2 , CO , CH_4 , N_2O). *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 112(1), 101-124. <https://doi.org/10.1093/mnras/112.1.101>
- Bechtold, P., Orr, A., Morcrette, J.-J., Engelen, R., Flemming, J., Janiskova, M. (2009).

- Improvements in the stratosphere and mesosphere of the IFS, *ECMWF newsletter*, 120, 22-31. <https://www.ecmwf.int/en/elibrary/80224-improvements-stratosphere-and-mesosphere-ifs>
- Bekki, S., & Pyle, J. A. (1994). A two-dimensional modeling study of the volcanic eruption of Mount Pinatubo. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D9), 18861-18869. <https://doi.org/10.1029/94JD00667>
- Bertaux, J. L., Hauchecorne, A., Lefèvre, F., Bréon, F. M., Blanot, L., Jouget, D., ... & Akaev, P. (2020). The use of the 1.27 μm O₂ absorption band for greenhouse gas monitoring from space and application to MicroCarb. *Atmospheric Measurement Techniques*, 13(6), 3329-3374. <https://doi.org/10.5194/amt-13-3329-2020>
- Bönisch, H., Engel, A., Birner, T., Hoor, P., Tarasick, D. W., & Ray, E. A. (2011). On the structural changes in the Brewer-Dobson circulation after 2000. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(8), 3937-3948. <https://doi.org/10.5194/acp-11-3937-2011>
- Bovensmann, H., Burrows, J. P., Buchwitz, M., Frerick, J., Noel, S., Rozanov, V. V., ... & Goede, A. P. H. (1999). SCIAMACHY: Mission objectives and measurement modes. *Journal of the atmospheric sciences*, 56(2), 127-150. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1999\)056<0127:SMOAMM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1999)056<0127:SMOAMM>2.0.CO;2)
- Bouillon, M., Safieddine, S., & Clerbaux, C. (2023). Sudden stratospheric warmings in the Northern Hemisphere observed with IASI. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 128(17), e2023JD038692. <https://doi.org/10.1029/2023JD038692>
- Brasseur, G., Solomon, S., Brasseur, G., & Solomon, S. (1984). Structure and dynamics. *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*, 32-88.
- Brasseur, G. P., & Solomon, S. (1986). Aeronomy of the middle atmosphere: chemistry and physics of the stratosphere and mesosphere.
- Brasseur, G. P., & Solomon, S. (2005). *Aeronomy of the middle atmosphere: Chemistry and*

- physics of the stratosphere and mesosphere* (Vol. 32). Springer Science & Business Media.
- Brewer, A. W. (1949). Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 75(326), 351-363. <https://doi.org/10.1002/qj.49707532603>
- Burkholder, J. B., Sander, S. P., Abbatt, J. P. D., Barker, J. R., Huie, R. E., Kolb, C. E., ... & Wine, P. H. (2015). Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies: evaluation number 18. Pasadena, CA: Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration, 2015. <https://hdl.handle.net/2014/45510>
- Burkholder, J. A., Sander, S. P., Abbatt, J. P. D., Barker, J. R., Cappa, C., Crouse, J. D., ... & Wine, P. H. (2019). Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation No. 19, JPL Publication 19-5, NASA Panel for Data Evaluation. National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California. <https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/NASA-JPL%20Evaluation%2019-5.pdf>
- Burrows, J. P., Hölzle, E., Goede, A. P. H., Visser, H., & Fricke, W. (1995). SCIAMACHY—Scanning imaging absorption spectrometer for atmospheric cartography. *Acta Astronautica*, 35(7), 445-451. [https://doi.org/10.1016/0094-5765\(94\)00278-T](https://doi.org/10.1016/0094-5765(94)00278-T)
- Butler, D. M. (1978). The uncertainty in ozone calculations by a stratospheric photochemistry model. *Geophysical Research Letters*, 5(9), 769-772. <https://doi.org/10.1029/GL005i009p00769>
- Butler, A. H., Seidel, D. J., Hardiman, S. C., Butchart, N., Birner, T., & Match, A. (2015). Defining sudden stratospheric warmings. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(11), 1913-1928. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-13-00173.1>
- Butler, A. H., Sjöberg, J. P., Seidel, D. J., & Rosenlof, K. H. (2017). A sudden stratospheric warming compendium. *Earth System Science Data*, 9(1), 63-76. <https://doi.org/10.5194/essd-9-63-2017>
- Butz, A., Hasekamp, O. P., Frankenberg, C., & Aben, I. (2009). Retrievals of atmospheric CO

- 2 from simulated space-borne measurements of backscattered near-infrared sunlight: accounting for aerosol effects. *Applied optics*, 48(18), 3322-3336. <https://core.ac.uk/download/pdf/193715932.pdf>
- Canty, T., Pickett, H. M., Salawitch, R. J., Jucks, K. W., Traub, W. A., & Waters, J. W. (2006). Stratospheric and mesospheric HO_x: Results from Aura MLS and FIRS-2. *Geophysical research letters*, 33(12). <https://doi.org/10.1029/2006GL025964>
- Cariolle, D., 1982. Présentation d'un modèle bidimensionnel photochimique de l'ozone stratosphérique. Note de travail de l'établissement d'études et de recherches météorologiques.
- Cariolle, D., Déqué, M., 1986. Southern hemisphere medium-scale waves and total ozone disturbances in a spectral general circulation model. *J. Geophys. Res.* 91, 10825–10846. <https://doi.org/10.1029/JD091iD10p10825>
- Cariolle, D., Moinat, P., Teyssèdre, H., Giraud, L., Josse, B., & Lefèvre, F. (2017). ASIS v1.0: An adaptive solver for the simulation of atmospheric chemistry. *Geoscientific Model Development*, 10(4), 1467-1485. <https://doi.org/10.5194/gmd-10-1467-2017>
- Chapman, S. (1930). XXXV. On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 10(64), 369-383. <https://doi.org/10.1080/14786443009461588>
- Charlton, A. J., O'Neill, A., Lahoz, W. A., Massacand, A. C., & Berrisford, P. (2005). The impact of the stratosphere on the troposphere during the southern hemisphere stratospheric sudden warming, September 2002. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society: A journal of the atmospheric sciences, applied meteorology and physical oceanography*, 131(609), 2171-2188. <https://doi.org/10.1256/qj.04.43>
- Charlton, A. J., & Polvani, L. M. (2007). A new look at stratospheric sudden warmings. Part I: Climatology and modeling benchmarks. *Journal of climate*, 20(3), 449-469. <https://doi.org/10.1175/JCLI3996.1>
- Chipperfield, M. P. (1999). Multiannual simulations with a three-dimensional chemical

- transport model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D1), 1781-1805.
<https://doi.org/10.1029/98JD02597>
- Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., DeFries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Le Quéré, C., Myneni, R. B., Piao, S., and Thornton, P. (2013). Carbon and Other Biogeochemical Cycles, in: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by: Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.- K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., and Midgley, P. M., Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA.
- Cicerone, R. J., Stolarski, R. S., & Walters, S. (1974). Stratospheric ozone destruction by man-made chlorofluoromethanes. *Science*, 185(4157), 1165-1167.
<https://doi.org/10.1126/science.185.4157.1165>
- Clancy, R. T., Sandor, B. J., Rusch, D. W., & Muhleman, D. O. (1994). Microwave observations and modeling of O₃, H₂O, and HO₂ in the mesosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D3), 5465-5473.
<https://doi.org/10.1029/93JD03471>
- Cohen, J., Agel, L., Barlow, M., Garfinkel, C. I., & White, I. (2021). Linking Arctic variability and change with extreme winter weather in the United States. *Science*, 373(6559), 1116–1121. <https://doi.org/10.1126/science.abi9167>
- Conway, R. R., Stevens, M. H., Cardon, J. G., Zasadil, S. E., Brown, C. M., Morrill, J. S., & Mount, G. H. (1996). Satellite measurements of hydroxyl in the mesosphere. *Geophysical research letters*, 23(16), 2093-2096. <https://doi.org/10.1029/96GL01401>
- Conway, R. R., Summers, M. E., Stevens, M. H., Cardon, J. G., Preusse, P., & Offermann, D. (2000). Satellite observations of upper stratospheric and mesospheric OH: The HO_x dilemma. *Geophysical Research Letters*, 27(17), 2613-2616.
<https://doi.org/10.1029/2000GL011698>
- Cornu, A. M. (1879). II. Sur la limite ultraviolette du spectre solaire. *Proceedings of the Royal*

- Society of London*, 29(196-199), 47-55. <https://doi.org/10.1098/rspl.1879.0011>
- Crutzen, P. J. (1970). The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *QJ Roy. Meteor. Soc.*, 96, 320–325. <https://doi.org/10.1002/qj.49709640815>
- Crutzen, P. J., Grooß, J. U., Brühl, C., Müller, R., & Russell III, J. M. (1995). A reevaluation of the ozone budget with HALOE UARS data: No evidence for the ozone deficit. *Science*, 268(5211), 705-708. <https://doi.org/10.1126/science.268.5211.705>
- Dakermanji, G., Butler, M., Carlsson, P. U., & Temkin, D. (1997, July). The thermosphere, ionosphere, mesosphere energetics and dynamics (TIMED) spacecraft power system. In *IECEC-97 Proceedings of the Thirty-Second Intersociety Energy Conversion Engineering Conference* (Cat. No. 97CH6203) (Vol. 1, pp. 544-549). IEEE. <https://ieeexplore.ieee.org/document/659248>
- Debusscher, J., Errera, Q., Chabrilat, S., Minganti, D., Christophe, Y., & Fussen, D. (2020, May). Why we believe there is still a model ozone deficit in the upper stratosphere. In *EGU General Assembly Conference Abstracts* (p. 17593). <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu2020-17593>
- Delmas, R., Megie, G., & Peuch, V. H. (2005). *Atmosphere physics and chemistry; Physique et chimie de l'atmosphère*.
- Dobson, G. M. B. (1956). Origin and distribution of the polyatomic molecules in the atmosphere. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 236(1205), 187-193. <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0127>
- Drouin, B. J., Benner, D. C., Brown, L. R., Cich, M. J., Crawford, T. J., Devi, V. M., ... & Yu, S. (2017). Multispectrum analysis of the oxygen A-band. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 186, 118-138. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.03.037>
- Ehard, B., Malardel, S., Dörnbrack, A., Kaifler, B., Kaifler, N., & Wedi, N. (2017). Comparing ECMWF high-resolution analyses with lidar temperature measurements in the middle atmosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 144(712), 633-640.

<https://doi.org/10.1002/qj.3206>

- Eldering, A., O'Dell, C. W., Wennberg, P. O., Crisp, D., Gunson, M. R., Viatte, C., ... & Yoshimizu, J. (2017). The Orbiting Carbon Observatory-2: First 18 months of science data products. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10(2), 549-563. <https://doi.org/10.5194/amt-10-549-2017>
- Eldering, A., Taylor, T. E., O'Dell, C. W., & Pavlick, R. (2019). The OCO-3 mission: measurement objectives and expected performance based on 1 year of simulated data. *Atmospheric Measurement Techniques*, 12(4), 2341-2370. <https://doi.org/10.5194/amt-12-2341-2019>
- Ellerweg, D., Von Keudell, A., & Benedikt, J. (2012). Unexpected O and O₃ production in the effluent of He/O₂ microplasma jets emanating into ambient air. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(3), 034019. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/3/034019>
- Eluszkiewicz, J., & Allen, M. (1993). A global analysis of the ozone deficit in the upper stratosphere and lower mesosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98(D1), 1069-1082. <https://doi.org/10.1029/92JD01912>
- Englert, C. R., Stevens, M. H., Siskind, D. E., Harlander, J. M., Roesler, F. L., Pickett, H. M., ... & Kochenash, A. J. (2008). First results from the Spatial Heterodyne Imager for Mesospheric Radicals (SHIMMER): Diurnal variation of mesospheric hydroxyl. *Geophysical Research Letters*, 35(19). <https://doi.org/10.1029/2008GL035420>
- Englert, C. R., Stevens, M. H., Siskind, D. E., Harlander, J. M., & Roesler, F. L. (2010). Spatial heterodyne imager for mesospheric radicals on STPSat-1. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D20). <https://doi.org/10.1029/2010JD014398>
- European Commission, Joint Research Centre, Ciaï, P., *Towards a European operational observing system to monitor fossil – CO₂ emissions – Final report from the expert group*,

Publications Office, 2015, <https://data.europa.eu/doi/10.2788/52148>

Evans, W. F. J. (1967). Ph.D. thesis, University of Saskatchewan.

Evans, W. F. J., Hunten, D. M., Llewellyn, E. J., & Jones, A. V. (1968). Altitude profile of the infrared atmospheric system of oxygen in the dayglow. *Journal of Geophysical Research*, 73(9), 2885-2896. <https://doi.org/10.1029/JA073i009p02885>

Evans, W. F. J., Wood, H. C., & Llewellyn, E. J. (1970). Ground-based photometric observations of the 1· 27 μ band of O₂ in the twilight airglow. *Planetary and Space Science*, 18(7), 1065-1073. [https://doi.org/10.1016/0032-0633\(70\)90108-X](https://doi.org/10.1016/0032-0633(70)90108-X)

France, J. A., Harvey, V. L., Alexander, M. J., Randall, C. E., & Gille, J. C. (2012). High Resolution Dynamics Limb Sounder observations of the gravity wave-driven elevated stratopause in 2006. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(D20). <https://doi.org/10.1029/2012JD017958>

Frankenberg, C., Hasekamp, O., O'Dell, C., Sanghavi, S., Butz, A., & Worden, J. (2012). Aerosol information content analysis of multi-angle high spectral resolution measurements and its benefit for high accuracy greenhouse gas retrievals. *Atmospheric Measurement Techniques*, 5(7), 1809-1821. <https://doi.org/10.5194/amt-5-1809-2012>

Frankenberg, C., Pollock, R., Lee, R. A. M., Rosenberg, R., Blavier, J. F., Crisp, D., ... & Wunch, D. (2015). The Orbiting Carbon Observatory (OCO-2): spectrometer performance evaluation using pre-launch direct sun measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(1), 301-313. <https://doi.org/10.5194/amt-8-301-2015>

Frederick, J. E., Guenther, B. W., Hays, P. B., & Heath, D. F. (1978). Ozone profiles and chemical loss rates in the tropical stratosphere deduced from backscatter ultraviolet measurements. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 83(C2), 953-958. <https://doi.org/10.1029/JC083iC02p00953>

Froidevaux, L., Allen, M., & Yung, Y. L. (1985). A critical analysis of ClO and O₃ in the mid-latitude stratosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 90(D7), 12999-

13029. <https://doi.org/10.1029/JD090iD07p12999>

Froidevaux, L., Jiang, Y. B., Lambert, A., Livesey, N. J., Read, W. G., Waters, J. W., Browell, E. V., Hair, J. W., et al. (2008). Validation of Aura Microwave Limb Sounder stratospheric ozone measurements, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113, D15S20, <https://doi.org/10.1029/2007JD008771>

Gamache, R. R., Goldman, A., & Rothman, L. S. (1998). Improved spectral parameters for the three most abundant isotopomers of the oxygen molecule. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 59(3-5), 495-509. [https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(97\)00124-6](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(97)00124-6)

Gattinger, R. L., & Jones, A. V. (1966). The $1\Delta_g - 3\Sigma_g^-$ O₂ bands in the twilight and day airglow. *Planetary and Space Science*, 14(1), 1-12. [https://doi.org/10.1016/0032-0633\(66\)90055-9](https://doi.org/10.1016/0032-0633(66)90055-9)

Geiser, J. D., Dylewski, S. M., Mueller, J. A., Wilson, R. J., Toumi, R., & Houston, P. L. (2000). The vibrational distribution of O₂ ($X^3\Sigma_g^-$) produced in the photodissociation of ozone between 226 and 240 and at 266 nm. *The Journal of Chemical Physics*, 112(3), 1279-1286. <https://doi.org/10.1063/1.480679>

Gibson, S. T., Gies, H. P. F., Blake, A. J., McCoy, D. G., & Rogers, P. J. (1983). Temperature dependence in the Schumann-Runge photoabsorption continuum of oxygen. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 30(5), 385-393. [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(83\)90101-2](https://doi.org/10.1016/0022-4073(83)90101-2)

Gong, Y., Ma, Z., Lv, X., Zhang, S., Zhou, Q., Aponte, N., & Sulzer, M. (2018). A study on the quarterdiurnal tide in the thermosphere at Arecibo during the February 2016 sudden stratospheric warming event. *Geophysical Research Letters*, 45(23), 13-142. <https://doi.org/10.1029/2018GL080422>

Gopshtein, N. M. and Kushpil, V. I. (1965). Dayglow of the upper layers of the Earth's atmosphere in the 1.25 μ region. *Planetary and Space Science*, 13(5), 457-460.

[https://doi.org/10.1016/0032-0633\(65\)90035-8](https://doi.org/10.1016/0032-0633(65)90035-8)

- Granier, C., & Brasseur, G. (1991). Ozone and other trace gases in the Arctic and Antarctic regions: Three-dimensional model simulations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 96(D2), 2995-3011. <https://doi.org/10.1029/90JD01779>
- Groß, J. U., Müller, R., Becker, G., McKenna, D. S., & Crutzen, P. J. (1999). The upper stratospheric ozone budget: An update of calculations based on HALOE data. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 34(2), 171–183. <https://doi.org/10.1023/a:1006290927549>
- Gush, H. P., & Buijs, H. L. (1964). The near infrared spectrum of the night airglow observed from high altitude. *Canadian Journal of Physics*, 42(6), 1037-1045. <https://doi.org/10.1139/p64-097>
- Harris, D. C. (2010). Charles David Keeling and the story of atmospheric CO₂ measurements. *American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/ac1001492>
- Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horányi, A., Muñoz-Sabater, J., ... & Thépaut, J. N. (2020). The ERA5 global reanalysis. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 146(730), 1999-2049. <https://doi.org/10.1002/qj.3803>
- Hitchcock, P., & Simpson, I. R. (2014). The downward influence of stratospheric sudden warmings. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 71(10), 3856-3876. <https://doi.org/10.1175/JAS-D-14-0012.1>
- Houweling, S., Hartmann, W., Aben, I., Schrijver, H., Skidmore, J., Roelofs, G. J., & Breon, F. M. (2005). Evidence of systematic errors in SCIAMACHY-observed CO₂ due to aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(11), 3003-3013. <https://doi.org/10.5194/acp-5-3003-2005>
- Hsu, Y. T., Lee, Y. P., & Ogilvie, J. F. (1992). Intensities of lines in the band a 1Δg (v'= 0)– X3Σ–g (v''= 0) of 16O₂ in absorption. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 48(9), 1227-1230. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(92\)80258-X](https://doi.org/10.1016/0584-8539(92)80258-X)
- Huang, F. T., Mayr, H. G., Russell III, J. M., Mlynczak, M. G., & Reber, C. A. (2008). Ozone diurnal variations and mean profiles in the mesosphere, lower thermosphere, and

stratosphere, based on measurements from SABER on TIMED. *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, 113(A4). <https://doi.org/10.1029/2007JA012739>

Jacob D. J. Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton University Press, 1999. ISBN 9780691001852. <http://www.jstor.org/stable/j.ctt7t8hg>

Jiang, Y. B., Froidevaux, L., Lambert, A., Livesey, N. J., Read, W. G., Waters, J. W., et al. (2007). Validation of Aura microwave limb sounder ozone by ozonesonde and lidar measurements. *Journal of Geophysical Research*, 112(D24). <https://doi.org/10.1029/2007JD008776>

Jones, A. V., & Harrison, A. W. (1958). $1\Delta_g$ - $3\Sigma_g$ -O₂ Infrared emission band in the twilight airglow spectrum. *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, 13(1-2), 45-60.

Jones, A. V., & Gattinger, R. L. (1963). The seasonal variation and excitation mechanism of the $1.58\ \mu$ $1\Delta_g$ - $3\Sigma_g$ -Twilight airglow band. *Planetary and Space Science*, 11(8), 961-975.

Jones, W. H., & Welker, J. (1970). Mid-latitude rocket observations of the altitude profile of the O₂/a/1 Δ_g -X/3 Σ_g plus/transition (No. NASA-TM-X-65606).

Jonsson, A. I., De Grandpre, J., Fomichev, V. I., McConnell, J. C., & Beagley, S. R. (2004). Doubled CO₂-induced cooling in the middle atmosphere: Photochemical analysis of the ozone radiative feedback. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D24). <https://doi.org/10.1029/2004JD005093>

Jonsson, A. (2005). *Modelling the middle atmosphere and its sensitivity to climate change* (Doctoral dissertation, Meteorologiska institutionen (MISU). <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:198863/FULLTEXT01.pdf>

Jucks, K. W., Johnson, D. G., Chance, K. V., Traub, W. A., Margitan, J. J., Osterman, G. B., ... & Sasano, Y. (1998). Observations of OH, HO₂, H₂O, and O₃ in the upper stratosphere: Implications for HO_x photochemistry. *Geophysical Research Letters*, 25(21), 3935-3938. <https://doi.org/10.1029/1998GL900009>

Jung, Y., Kim, J., Kim, W., Boesch, H., Lee, H., Cho, C., & Goo, T. Y. (2016). Impact of

- aerosol property on the accuracy of a CO₂ retrieval algorithm from satellite remote sensing. *Remote Sensing*, 8(4), 322. <https://doi.org/10.3390/rs8040322>
- Karpechko, A. Y., Charlton-Perez, A., Balmaseda, M., Tyrrell, N., & Vitart, F. (2018). Predicting sudden stratospheric warming 2018 and its climate impacts with a multimodel ensemble. *Geophysical Research Letters*, 45(24), 13-538. <https://doi.org/10.1029/2018GL081091>
- Kaye, J. A., & Rood, R. B. (1989). Chemistry and transport in a three-dimensional stratospheric model: Chlorine species during a simulated stratospheric warming. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 94(D1), 1057-1083. <https://doi.org/10.1029/JD094iD01p01057>
- Keeling, C. D., Whorf, T. P., Wahlen, M., & Van der Plichtt, J. (1995). Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. *Nature*, 375(6533), 666-670. <https://www.nature.com/articles/375666a0>
- Khosravi, R., Brasseur, G. P., Smith, A. K., Rusch, D. W., Waters, J. W., & Russell III, J. M. (1998). Significant reduction in the stratospheric ozone deficit using a three-dimensional model constrained with UARS data. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D13), 16203-16219. <https://doi.org/10.1029/98JD01084>
- King, A. D., Butler, A. H., Jucker, M., Earl, N. O., & Rudeva, I. (2019). Observed relationships between sudden stratospheric warmings and European climate extremes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124(24), 13943-13961. <https://doi.org/10.1029/2019JD030480>
- Klotz, R., Marian, C. M., Peyerimhoff, S. D., Hess, B. A., & Buenker, R. J. (1984). Calculation of spin-forbidden radiative transitions using correlated wavefunctions: Lifetimes of b1Σ⁺, a1Δ states in O₂, S₂ and SO. *Chemical physics*, 89(2), 223-236. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(84\)85311-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(84)85311-2)
- Kuang, Z., Margolis, J., Toon, G., Crisp, D., & Yung, Y. (2002). Spaceborne measurements of atmospheric CO₂ by high-resolution NIR spectrometry of reflected sunlight: An introductory study. *Geophysical research letters*, 29(15), 11-1.

<https://doi.org/10.1029/2001GL014298>

- Kuze, A., Suto, H., Shiomi, K., Kawakami, S., Tanaka, M., Ueda, Y., ... & Buijs, H. L. (2016). Update on GOSAT TANSO-FTS performance, operations, and data products after more than 6 years in space. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(6), 2445-2461. <https://doi.org/10.5194/amt-9-2445-2016>
- Lacoursiere, J., Meyer, S. A., Faris, G. W., Slinger, T. G., Lewis, B. R., & Gibson, S. T. (1999). The O(¹D) yield from O₂ photodissociation near H Lyman- α (121.6 nm). *The Journal of chemical physics*, 110(4), 1949-1958.
- Lafferty, W. J., Solodov, A. M., Lugez, C. L., & Fraser, G. T. (1998). Rotational line strengths and self-pressure-broadening coefficients for the 1.27- μ m, a 1 Δ g-X 3 Σ g-, v= 0-0 band of O₂. *Applied optics*, 37(12), 2264-2270. <https://doi.org/10.1364/AO.37.002264>
- Lary, D. J. (1996). Gas phase atmospheric bromine photochemistry. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101(D1), 1505-1516. <https://doi.org/10.1029/95JD02463>
- Lefevre, F., Brasseur, G. P., Folkins, I., Smith, A. K., & Simon, P. (1994). Chemistry of the 1991-1992 stratospheric winter: Three-dimensional model simulations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D4), 8183-8195. <https://doi.org/10.1029/93JD03476>
- Lefèvre, F., Figarol, F., Carslaw, K. S., & Peter, T. (1998). The 1997 Arctic ozone depletion quantified from three-dimensional model simulations. *Geophysical research letters*, 25(13), 2425-2428. <https://doi.org/10.1029/98GL51812>
- Llewellyn, E. J., Evans, W. F. J., & Wood, H. C. (1973). O₂ (¹ Δ) in the Atmosphere. In *Physics and Chemistry of Upper Atmosphere: Proceedings of a Symposium Organized by the Summer Advanced Study Institute, Held at the University of Orléans, France, July 31—August 11, 1972* (pp. 193-202). Springer Netherlands.
- Llewellyn, E. J., & Witt, G. (1977). The measurement of ozone concentrations at high latitude during the twilight. *Planetary and Space Science*, 25(2), 165-172.

[https://doi.org/10.1016/0032-0633\(77\)90021-6](https://doi.org/10.1016/0032-0633(77)90021-6)

- Llewellyn, E. J., Lloyd, N. D., Degenstein, D. A., Gattinger, R. L., Petelina, S. V., Bourassa, A. E., ... & Nordh, L. (2004). The OSIRIS instrument on the Odin spacecraft. *Canadian Journal of Physics*, 82(6), 411-422. <https://doi.org/10.1139/p04-00>
- Le Quéré, C., Andrew, R. M., Friedlingstein, P., Sitch, S., Hauck, J., Pongratz, J., ... & Zheng, B. (2018). Global carbon budget 2018. *Earth System Science Data*, 10(4), 2141-2194. <https://doi.org/10.5194/essd-10-2141-2018>
- Lin L. B., Lee Y. P. and Ogilvie J. F. J. (1988). *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 39, 375. <https://apps.dtic.mil/sti/tr/pdf/ADA383325.pdf>
- Liu, Y., Wang, J., Yao, L., Chen, X., Cai, Z., Yang, D., ... & Lyu, D. (2018). The TanSat mission: preliminary global observations. *Science Bulletin*, 63(18), 1200-1207. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.08.004>
- Livesey, N. J., Filipiak, M. J., Froidevaux, L., Read, W. G., Lambert, A., Santee, M. L., ... & Webster, C. R. (2008). Validation of Aura Microwave Limb Sounder O₃ and CO observations in the upper troposphere and lower stratosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D15). <https://doi.org/10.1029/2007JD008805>
- Livesey, N., Read, W., Wagner, P., Froidevaux, L., Santee, M., Schwartz, M.,..... & Wu, D. L. (2020). Version 5.0 x level 2 and 3 data quality and description document, version 5.0-1.0 a. Pasadena, CA. Jet Propulsion Laboratory. https://mls.jpl.nasa.gov/data/v5-0_data_quality_document.pdf
- Lewis, B. R., Vardavas, I. M., & Carver, J. H. (1983). The aeronomic dissociation of water vapor by solar H Lyman α radiation. *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, 88(A6), 4935-4940. <https://doi.org/10.1029/JA088iA06p04935>
- Madronich, S., Flocke, S., 1998. The role of solar radiation in atmospheric chemistry. In: Boule, P. (Ed.), *Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, Heidelberg, pp. 1–26.
- Manney, G. L., & Lawrence, Z. D. (2016). The major stratospheric final warming in 2016:

- dispersal of vortex air and termination of Arctic chemical ozone loss. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(23), 15371-15396. <https://doi.org/10.5194/acp-16-15371-2016>
- Marlton, G., Charlton-Perez, A., Harrison, G., Polichtchouk, I., Hauchecorne, A., Keckhut, P., ... & Steinbrecht, W. (2021). Using a network of temperature lidars to identify temperature biases in the upper stratosphere in ECMWF reanalyses. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(8), 6079-6092. <https://doi.org/10.5194/acp-21-6079-2021>
- Maury, P., Claud, C., Manzini, E., Hauchecorne, A., & Keckhut, P. (2016). Characteristics of stratospheric warming events during Northern winter. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(10), 5368-5380. <https://doi.org/10.1002/2015JD024226>
- McElroy, M. B., & McConnell, J. C. (1971). Nitrous oxide: A natural source of stratospheric NO. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 28(6), 1095-1098.
- McElroy, M. B., & Salawitch, R. J. (1989). Changing composition of the global stratosphere. *Science*, 243(4892), 763-770. <https://www.jstor.org/stable/1703050>
- Mertens, C. J., Mlynczak, M. G., López-Puertas, M., Wintersteiner, P. P., Picard, R. H., Winick, J. R., ... & Russell III, J. M. (2001). Retrieval of mesospheric and lower thermospheric kinetic temperature from measurements of CO₂ 15 μm Earth Limb Emission under non-LTE conditions. *Geophysical Research Letters*, 28(7), 1391-1394. <https://doi.org/10.1029/2000GL012189>
- Miller, R. L., Suits, A. G., Houston, P. L., Toumi, R., Mack, J. A., & Wodtke, A. M. (1994). The "Ozone Deficit" Problem: O₂ (X, v ≥ 26)⁺ O (3 P) from 226-nm Ozone Photodissociation. *Science*, 265(5180), 1831-1838. <https://doi.org/10.1126/science.265.5180.1831>
- Miller, C. E., Crisp, D., DeCola, P. L., Olsen, S. C., Randerson, J. T., Michalak, A. M., ... & Law, R. M. (2007). Precision requirements for space-based data. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D10). <https://doi.org/10.1029/2006JD007659>
- Mlynczak, M. G., Solomon, S., & Zaras, D. S. (1993). An updated model for O₂ (a¹Δ_g) concentrations in the mesosphere and lower thermosphere and implications for remote

- sensing of ozone at 1.27 μm . *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98(D10), 18639-18648. <https://doi.org/10.1029/93JD01478>
- Mlynczak, M. G. (1997). Energetics of the mesosphere and lower thermosphere and the SABER experiment. *Advances in Space Research*, 20(6), 1177-1183. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(97\)00769-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(97)00769-2)
- Mlynczak, M. G., & Russell, J. M. (1995). An overview of the SABER experiment for the TIMED mission. *Optical remote sensing of the atmosphere*, MA2.
- Mlynczak, M. G., & Nesbitt, D. J. (1995). The Einstein Coefficient for spontaneous emission of the O_2 ($a^1\Delta_g$) state. *Geophysical research letters*, 22(11), 1381-1384. <https://doi.org/10.1029/95GL01320>
- Mlynczak, M. G., Marshall, B. T., Martin-Torres, F. J., Russell III, J. M., Thompson, R. E., Remsberg, E. E., & Gordley, L. L. (2007). Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission Radiometry observations of daytime mesospheric O_2 (1Δ) 1.27 μm emission and derivation of ozone, atomic oxygen, and solar and chemical energy deposition rates. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D15). <https://doi.org/10.1029/2006JD008355>
- Molina, M. J., & Rowland, F. S. (1974). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249(5460), 810-812. <https://www.nature.com/articles/249810a0>
- Natarajan, M., & Callis, L. B. (1989). Examination of stratospheric ozone photochemistry in light of recent data. *Geophysical Research Letters*, 16(5), 473-476. <https://doi.org/10.1029/GL016i005p00473>
- Newell, R. E. (1963). Transfer through the tropopause and within the stratosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 89(380), 167-204. <https://doi.org/10.1002/qj.49708938002>
- Newman, S. M., Lane, I. C., Orr-Ewing, A. J., Newnham, D. A., & Ballard, J. (1999). Integrated absorption intensity and Einstein coefficients for the O_2 $a^1\Delta_g$ - $X^3\Sigma_g^-(0, 0)$

- transition: A comparison of cavity ringdown and high resolution Fourier transform spectroscopy with a long-path absorption cell. *The Journal of chemical physics*, 110(22), 10749-10757. <https://doi.org/10.1063/1.479018>
- Noxon, J. F., & Jones, A. V. (1962). Observation of the (0, 0) Band of the ($1\Delta g-3\Sigma g^-$) System of Oxygen in the Day and Twilight Airglow. *Nature*, 196(4850), 157-158.
- Noxon, J. F., & Markham, T. P. (1963). Airglow emission during a total solar eclipse. *Journal of Geophysical Research*, 68, 6059.
- Noxon, J. F. (1967). Oxygen spectra in dayglow, twilight, and during an eclipse. *Nature*, 213(5074), 350-352. <https://www.nature.com/articles/213350a0>
- Nicolet, M., & Vergison, E. (1971). L'oxyde azoteux dans la stratosphère. https://orfeo.belnet.be/bitstream/handle/internal/6493/A_090.pdf?sequence=1
- Ogawa, S., & Ogawa, M. (1975). Absorption Cross Sections of O_2 ($a^1\Delta g$) and O_2 ($X^3\Sigma g^-$) in the Region from 1087 to 1700 Å. *Canadian Journal of Physics*, 53(19), 1845-1852.
- Pasternak, F., Bernard, P., Georges, L., & Pascal, V. (2017, September). The microcarb instrument. In *International Conference on Space Optics—ICSO 2016* (Vol. 10562, pp. 485-497). SPIE.
- Pearce, F. (1999). Chill in the air. *New Scientist*, 162(2184), 28-32.
- Pendleton Jr, W. R., Baker, D. J., Reese, R. J., & O'Neil, R. R. (1996). Decay of O_2 ($a^1\Delta g$) in the evening twilight airglow: Implications for the radiative lifetime. *Geophysical research letters*, 23(9), 1013-1016. <https://doi.org/10.1029/96GL00946>
- Pickett, H. M., Drouin, B. J., Canty, T., Kovalenko, L. J., Salawitch, R. J., Livesey, N. J., ... & Traub, W. A. (2006). Validation of Aura MLS HO_x measurements with remote-sensing balloon instruments. *Geophysical research letters*, 33(1). <https://doi.org/10.1029/2005GL024048>
- Pickett, H. M., Drouin, B. J., Canty, T., Salawitch, R. J., Fuller, R. A., Perun, V. S., ... &

- Minschwaner, K. (2008). Validation of Aura Microwave limb sounder OH and HO₂ measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D16). <https://doi.org/10.1029/2007JD008775>
- Poulet, G., Pirre, M., Maguin, F., Ramaroson, R., & Le Bras, G. (1992). Role of the BrO+ HO₂ reaction in the stratospheric chemistry of bromine. *Geophysical research letters*, 19(23), 2305-2308. <https://doi.org/10.1029/92GL00781>
- Price, J. M., Mack, J. A., Rogaski, C. A., & Wodtke, A. M. (1993). Vibrational-state-specific self-relaxation rate constant. Measurements of highly vibrationally excited O₂ (v= 19–28). *Chemical physics*, 175(1), 83-98. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(93\)80230-7](https://doi.org/10.1016/0301-0104(93)80230-7)
- Randel, W., Udelhofen, P., Fleming, E., Geller, M., Gelman, M., Hamilton, K., ... & Wu, D. (2004). The SPARC intercomparison of middle-atmosphere climatologies. *Journal of climate*, 17(5), 986-1003. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2004\)017<0986:TSIOMC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2004)017<0986:TSIOMC>2.0.CO;2)
- Rao, J., Ren, R., Chen, H., Yu, Y., & Zhou, Y. (2018). The stratospheric sudden warming event in February 2018 and its prediction by a climate system model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(23), 13-332. <https://doi.org/10.1029/2019JD031919>
- Rao, J., Garfinkel, C. I., & White, I. P. (2020). Predicting the downward and surface influence of the February 2018 and January 2019 sudden stratospheric warming events in subseasonal to seasonal (S2S) models. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125(2), e2019JD031919. <https://doi.org/10.1029/2019JD031919>
- Reuter, M., Buchwitz, M., Hilboll, A., Richter, A., Schneising, O., Hilker, M., ... & Burrows, J. P. (2014a). Decreasing emissions of NO_x relative to CO₂ in East Asia inferred from satellite observations. *Nature Geoscience*, 7(11), 792-795. <https://www.nature.com/articles/ngeo2257>
- Reuter, M., Buchwitz, M., Hilker, M., Heymann, J., Schneising, O., Pillai, D., ... & Sawa, Y. (2014b). Satellite-inferred European carbon sink larger than expected. *Atmospheric*

Chemistry and Physics, 14(24), 13739-13753. <https://doi.org/10.5194/acp-14-13739-2014>

Rezac, L., Jian, Y., Yue, J., Russell III, J. M., Kutepov, A., Garcia, R., ... & Bernath, P. (2015). Validation of the global distribution of CO₂ volume mixing ratio in the mesosphere and lower thermosphere from SABER. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120(23), 12-067. <https://doi.org/10.1002/2015JD023955>

Rogaski, C.A., Mack, J.A., & Wodtke, A.M. (1995). State-to-state rate constants for relaxation of highly vibrationally excited O₂ and implications for its atmospheric fate. *Faraday Discussions*, 100, 229-251. <https://doi.org/10.1039/FD9950000229>

Rong, P. P., Russell III, J. M., Mlynczak, M. G., Remsberg, E. E., Marshall, B. T., Gordley, L. L., & López-Puertas, M. (2009). Validation of Thermosphere Ionosphere Mesosphere Energetics and Dynamics/Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission Radiometry (TIMED/SABER) v1. 07 ozone at 9.6 μm in altitude range 15–70 km. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114(D4). <https://doi.org/10.1029/2008JD010073>

Rusch, D. W., & Eckman, R. S. (1985). Implications of the comparison of ozone abundances measured by the Solar Mesosphere Explorer to model calculations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 90(D7), 12991-12998. <https://doi.org/10.1029/JD090iD07p12991>

Rusli, S. P., Hasekamp, O., Aan de Brugh, J., Fu, G., Meijer, Y., & Landgraf, J. (2021). Anthropogenic CO₂ monitoring satellite mission: the need for multi-angle polarimetric observations. *Atmospheric Measurement Techniques*, 14(2), 1167-1190. <https://doi.org/10.5194/amt-14-1167-2021>

Russell III, J. M., Mlynczak, M. G., Gordley, L. L., Tansock Jr, J. J., & Esplin, R. W. (1999, October). Overview of the SABER experiment and preliminary calibration results. In *Optical spectroscopic techniques and instrumentation for atmospheric and space research III* (Vol. 3756, pp. 277-288). SPIE. https://digitalcommons.usu.edu/sdl_pubs/114

Rohrschneider, R. R., Wofsy, S., Franklin, J. E., Benmergui, J., Soto, J., & Davis, S. B. (2021).

The methanesat mission. <https://digitalcommons.usu.edu/smallsat/2021/all2021/141/>

Saint-Martin, D. (2010). *Étude comparative du rôle de la dynamique et de la chimie dans la modélisation de l'atmosphère moyenne* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).

Sandor, B. J., Clancy, R. T., Rusch, D. W., Randall, C. E., Eckman, R. S., Siskind, D. S., & Muhleman, D. O. (1997). Microwave observations and modeling of O₂ (1Δg) and O₃ diurnal variation in the mesosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D7), 9013-9028. <https://doi.org/10.1029/96JD03585>

Sandor, B. J., & Clancy, R. T. (1998). Mesospheric HO_x chemistry from diurnal microwave observations of HO₂, O₃, and H₂O. *Journal of Geophysical Research*, 103(D11), 13337–13351. <https://doi.org/10.1029/98jd00432>

Sarmiento, J. L., & Wofsy, S. C. (Eds.). (1999). *A US carbon cycle science plan*. US Global Change Research Program.

Scherhag, R. (1952). Die explosionsartigen Stratosphärenenerwärmungen des Spätwinters 1952. *Ber. Dtsch. Wetterdienstes US Zone*, 38, 51.

Schneising, O., Heymann, J., Buchwitz, M., Reuter, M., Bovensmann, H., & Burrows, J. P. (2013). Anthropogenic carbon dioxide source areas observed from space: assessment of regional enhancements and trends. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(5), 2445-2454. <https://doi.org/10.5194/acp-13-2445-2013>

Schwartz, M. J., Lambert, A., Manney, G. L., Read, W. G., Livesey, N. J., Froidevaux, L., ... & Wu, D. L. (2008). Validation of the Aura Microwave Limb Sounder temperature and geopotential height measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D15). <https://doi.org/10.1029/2007JD008783>

Siskind, D. E., Connor, B. J., Eckman, R. S., Remsberg, E. E., Tsou, J. J., & Parrish, A. (1995). An intercomparison of model ozone deficits in the upper stratosphere and mesosphere from two data sets. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D6), 11191-

11201. <https://doi.org/10.1029/95JD00366>

Siskind, D. E., Froidevaux, L., Russell, J. M., & Lean, J. (1998). Implications of upper stratospheric trace constituent changes observed by HALOE for O₃ and ClO from 1992 to 1995. *Geophysical research letters*, 25(18), 3513-3516. <https://doi.org/10.1029/98GL02664>

Siskind, D. E., Stevens, M. H., Englert, C. R., & Mlynczak, M. G. (2013). Comparison of a photochemical model with observations of mesospheric hydroxyl and ozone. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(1), 195-207. <https://doi.org/10.1029/2012JD017971>

Smith, G. P., & Copeland, R. A. (2005). Comment on "Are Vibrationally Excited Molecules a Clue for the O₃ Deficit Problem and HO_x Dilemma in the Middle Atmosphere?". *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(11), 2698-2699. <https://doi.org/10.1021/jp0405613>

Schoeberl, M. R. (1978). Stratospheric warmings: Observations and theory. *Reviews of Geophysics*, 16(4), 521-538. <https://doi.org/10.1029/RG016i004p00521>

Solomon, S., Rusch, D. W., Thomas, R. J., & Eckman, R. S. (1983). Comparison of mesospheric ozone abundances measured by the Solar Mesosphere Explorer and model calculations. *Geophysical research letters*, 10(4), 249-252. <https://doi.org/10.1029/GL010i004p00249>

Stranges, D., Yang, X., Chesko, J. D., & Suits, A. G. (1995). Photodissociation of ozone at 193 nm by high-resolution photofragment translational spectroscopy. *The Journal of chemical physics*, 102(15), 6067-6077. <https://doi.org/10.1063/1.469341>

Summers, M. E., Conway, R. R., Siskind, D. E., Stevens, M. H., Offermann, D., Riese, M., ... & Russell III, J. M. (1997). Implications of satellite OH observations for middle atmospheric H₂O and ozone. *Science*, 277(5334), 1967-1970. <https://www.jstor.org/stable/2893887>

Sun, K., Gordon, I. E., Sioris, C. E., Liu, X., Chance, K., & Wofsy, S. C. (2018). Reevaluating the Use of O₂ a 1Δ g Band in Spaceborne Remote Sensing of Greenhouse Gases.

<https://doi.org/10.1029/2018GL077823>

Sun, K., Yousefi, M., Chan Miller, C., Chance, K., González Abad, G., Gordon, I. E., ... & Wofsy, S. C. (2022). An optimal estimation-based retrieval of upper atmospheric oxygen airglow and temperature from SCIAMACHY limb observations. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2022, 1-37. <https://doi.org/10.5194/amt-15-3721-2022>

Suto, H., Kataoka, F., Kikuchi, N., Knuteson, R. O., Butz, A., Haun, M., ... & Kuze, A. (2021). Thermal and near-infrared sensor for carbon observation Fourier transform spectrometer-2 (TANSO-FTS-2) on the Greenhouse gases Observing SATellite-2 (GOSAT-2) during its first year in orbit. *Atmospheric Measurement Techniques*, 14(3), 2013-2039.

Thomas, R. J., Barth, C. A., Rusch, D. W., & Sanders, R. W. (1984). Solar Mesosphere Explorer near-infrared spectrometer: Measurements of 1.27- μm radiances and the inference of mesospheric ozone. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 89(D6), 9569-9580.

<https://doi.org/10.1029/JD089iD06p09569>

Thuillier, G., Floyd, L., Woods, T. N., Cebula, R., Hilsenrath, E., Hersé, M., & Labs, D. (2004). Solar irradiance reference spectra for two solar active levels. *Advances in Space Research*, 34(2), 256-261.

Toumi, R., Houston, P.L., & Wodtke, A.M. (1996). Reactivate O₂ ($v \geq 26$) as a source of stratospheric O₃. *The Journal of chemical physics*, 104(2), 775-776.

<https://doi.org/10.1063/1.471642>

Troe, J. (2005). Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. *IUPAC Subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry*, 20. http://rpw.chem.ox.ac.uk/IUPACsumm_web_latest.pdf

Trolier, M., White, J. W. C., Tans, P. P., Masarie, K. A., & Gemery, P. A. (1996). Monitoring the isotopic composition of atmospheric CO₂: Measurements from the NOAA Global Air

- Sampling Network. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101(D20), 25897-25916. <https://doi.org/10.1029/96JD02363>
- van Loon, H., Jenne, R. L., & Labitzke, K. (1973). Zonal harmonic standing waves. *Journal of Geophysical Research*, 78(21), 4463-4471. <https://doi.org/10.1029/JC078i021p04463>
- Varandas, A. J. C. (2004). Are Vibrationally Excited Molecules a Clue for the “O₃ Deficit Problem” and “HO_x Dilemma” in the Middle Atmosphere?. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(5), 758-769. <https://doi.org/10.1021/jp036321p>
- Verwer, J. G. (1994). Gauss–Seidel iteration for stiff ODEs from chemical kinetics. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 15(5), 1243-1250. <https://doi.org/10.1137/0915076>
- Wang, S., Li, K. F., Pongetti, T. J., Sander, S. P., Yung, Y. L., Liang, M. C., ... & Mills, F. P. (2013). Midlatitude atmospheric OH response to the most recent 11-y solar cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(6), 2023-2028. <https://doi.org/10.1073/pnas.1117790110>
- Waters, J. W., Barath, F. T., Burke, J. R., Chavez, M. C., Cofield, R. E., Curtis, P. D., ... & Wilson, W. J. (1990, February). The UARS microwave limb sounder experiment. in *Optical Remote Sensing of the Atmosphere*, Technical Digest Series (Optica Publishing Group, 1990), paper MA5.
- Waters, J. W., Froidevaux, L., Harwood, R. S., Jarnot, R. F., Pickett, H. M., Read, W. G., ... & Walch, M. J. (2006). The earth observing system microwave limb sounder (EOS MLS) on the Aura satellite. *IEEE transactions on geoscience and remote sensing*, 44(5), 1075-1092. <https://ieeexplore.ieee.org/document/1624589>
- Weeks, L. H., Good, R. E., Randhawa, J. S., & Trinks, H. (1978). Ozone measurements in the stratosphere, mesosphere, and lower thermosphere during Aladdin 74. *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, 83(A3), 978-982. <https://doi.org/10.1029/JA083iA03p00978>
- Wiensz, J. T. (2005). *Ozone retrievals from the oxygen infrared channels of the OSIRIS infrared imager* (Doctoral dissertation, University of Saskatchewan).

<http://hdl.handle.net/10388/etd-07042005-095222>

- Williamson, D. L., & Rasch, P. J. (1989). Two-dimensional semi-Lagrangian transport with shape-preserving interpolation. *Monthly Weather Review*, 117(1), 102-129. [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(1989\)117<0102:TDSLWTW>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(1989)117<0102:TDSLWTW>2.0.CO;2)
- Wofsy, S. C., McElroy, M. B., & Yung, Y. L. (1975). The chemistry of atmospheric bromine. *Geophysical Research Letters*, 2(6), 215-218. <https://doi.org/10.1029/GL002i006p00215>
- Wong, K. W., Fu, D., Pongetti, T. J., Newman, S., Kort, E. A., Duren, R., ... & Sander, S. P. (2015). Mapping CH₄: CO₂ ratios in Los Angeles with CLARS-FTS from mount Wilson, California. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(1), 241-252. <https://doi.org/10.5194/acp-15-241-2015>
- Wu, K., Palmer, P. I., Wu, D., Jougllet, D., Feng, L., & Oda, T. (2023). Theoretical assessment of the ability of the MicroCarb satellite city-scan observing mode to estimate urban CO₂ emissions. *Atmospheric Measurement Techniques*, 16(2), 581-602. <https://doi.org/10.5194/egusphere-2022-749>
- Wulf, O. R., & Deming, L. S. (1936). The theoretical calculations of the distribution of photochemically-formed ozone in the atmosphere. *Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity*, 41(3), 299-310. <https://doi.org/10.1029/TE041i003p00299>
- Wunch, D., Toon, G. C., Blavier, J. F. L., Washenfelder, R. A., Notholt, J., Connor, B. J., ... & Wennberg, P. O. (2011). The total carbon column observing network. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 369(1943), 2087-2112. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0240>
- Yamamoto, H., Makino, T., Sekiguchi, H., & Naito, I. (1988). Infrared atmospheric band airglow radiometer on board the satellite OHZORA. *Journal of geomagnetism and geoelectricity*, 40(3), 321-333. <https://doi.org/10.5636/jgg.40.321>
- Yung, Y. L., Pinto, J. P., Watson, R. T., & Sander, S. P. (1980). Atmospheric bromine and ozone perturbations in the lower stratosphere. *Journal of Atmospheric Sciences*, 37(2),

339-353. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1980\)037<0339:ABAOPI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1980)037<0339:ABAOPI>2.0.CO;2)

Zablocki, G. (2007). Validation of Aura Microwave Limb Sounder Ozone by ozonesonde and lidar measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D24). <https://doi.org/10.1029/2007JD008776>

Zarboon, A., Bender, S., Burrows, J. P., Orphal, J., & Sinnhuber, M. (2018). Retrieval of O₂ (¹Σ) and O₂ (¹Δ) volume emission rates in the mesosphere and lower thermosphere using SCIAMACHY MLT limb scans. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11(1), 473-487. <https://doi.org/10.5194/amt-11-473-2018>