稳态假设视角下的CH3O2自由基浓度反演

Steady-state-based imputation for CH3O2

首先，CMIP6合作团队约定共享CH4的降解速率(lossch4)，标准单位为mol m-3 s-1.

CH4的降解涉及三个反应：

**CH4 + OH → CH3 + H2O (R1)**, *k* = 1.85×10–12×*e*(–1690/T)，preferred value as 6.4×10–15 cm3 molecule-1 s-1 at 298 K.

**CH4 + Cl → CH3 + HCl (R2)**, *k* = 6.6×10–12×*e*(–1240/T)，preferred value as 1.0×10–13 cm3 molecule-1 s-1 at 298 K.

**CH4 + O(1D) → CH3 + OH (R3)**, *k* = 1.05×10–10 cm3 molecule-1 s-1 at 298 K.

以上三个CH4降解的反应均生成CH3自由基，而CH3自由基通过以下反应成为过氧自由基CH3O2：

**CH3 + O2 + M → CH3O2 + M**

因为表层大气中O2和介质气体（如N2）是充足的，所以我们可以认为此反应瞬时完成。因此，CH4的降解速率等同于CH3自由基的生成速率，也即等同于过氧自由基CH3O2的生成速率。

对于自由基反应，我们可以借助“稳态假设”来估算，即自由基存在的时间非常短，可以近似认为生成速率等于降解速率。

CH3O2的降解包括如下几个反应：

**CH3O2 + NO → NO2 + CH3O (R4)**, , preferred value as 7.3×10–14 cm3 molecule-1 s-1 at 298 K.

**CH3O2 + NO2 → CH3O2NO2 (R5)**

**CH3O2NO2 → CH3O2 + NO2 (R6)**

其中R5和R6为可逆聚合反应，我们一般不考虑此反应造成的CH3O2损失。

**CH3O2 + NO3 → CH3O + NO2 + O2 (R7)**, *k* = 1.2×10–12 cm3 molecule-1 s-1.

**CH3O2 + CH3O2 → CH3OH + HCHO + O2 (R8)**, *k*8 = 1.03×10–13×*e*(365/T)，preferred value as 3.5×10–13 cm3 molecule-1 s-1 at 298 K.

此外，还有一些大分子的反应：

**CH3O2 + CH3C(O)OO** → **CH3O + CH3C(O)O + O2**

**CH3O2 + CH3C(O)CH2O2** → **CH3OH + CH3C(O)CHO + O2**

**CH3O2 + C2H5O2** → **CH3O + C2H5O + O2**

**CH3O2 + *t*-C4H9O2** → **CH3O + *t*-C4H9O + O2**

大分子物质通常浓度低于主要成分的1%，且支线反应多，因此在解析解中可以忽略。

对于R7和R8，我们需要考察*k*A[A]与主反应*k*NO[NO]的数量级关系。经验上，NO的浓度在10-100 ppb的数量级，而NO3一般低于0.1 ppb，而*k*NO3只有*k*NO的20倍左右，所以NO3项我们可以忽略。

但我们不知道CH3O2的数量级，所以无法判断R8能不能忽略。所以我们先假设R8能够被忽略，来根据稳态假设求解CH3O2的解析解：

P(CH3O2) = L(CH3O2) = *k*4 [CH3O2][NO],

我们可以轻易地得到：

[CH3O2] = P(CH3O2)/(*k*4 [NO])

我们统一成标准单位moleculecm-3，可以得到：

P(CH3O2)mole = P(CH3O2) × 6.022×1023×10-6 moleculecm-3 s-1

[NO]mole = [NO] ×1.01325×105/T×7.243×107×109 moleculecm-3

得到的[NO]mole大约为9.5×108 mole，[CH3O2]mole大约为8.7×108 mole，数量级相近，故不能忽略！

所以，P(CH3O2) = L(CH3O2) = *k*4 [CH3O2][NO] + 2*k*8 [CH3O2]2, 求解[CH3O2]的过程就成了解一元二次方程的过程：

a = 2*k*8, b = *k*4 [NO], c = –P(CH3O2).

[CH3O2] = (–b + sqrt(b2 – 4ac))/(2a).

所以，[CH3O2]理论上可以不通过神经网络，直接求得解析解。

[HO2]理论上也能求解析解，通过lossco这个变量。但HO2的反应链更复杂，许多无奈的简化反而会引起更大的误差。