通过实验模拟研究温和气候、以 N_2 为主的系外行星大气中的硫化学：挥发性物质表征

L. Maratrat[1]⋆、A.Y. Jaziri[1], L. Vettier[1], A. Chatain[1], M. Millan[1], 和 N. Carrasco[1,2]

[1] LATMOS/IPSL、UVSQ 巴黎萨克雷大学、索邦大学、法国国家科学研究中心，法国吉扬库尔[2] 巴黎萨克雷高等师范学院，法国伊韦特河畔吉夫，邮编 91190

收稿于2026年6月

arXiv:2611.32250v1 [astro-ph.EP] 24 Nov 2026

摘要

目标。本研究通过实验方法探讨了硫大气化学中一个研究不足的方面，即硫、碳和氮元素之间相互耦合且复杂的反应性。我们利用实验模拟，更好地表征这三种元素相互耦合所产生的挥发性产物，并讨论此类物种的潜在可观测性。硫化学呈现出多样化的特征谱，需要对其进行表征，以支持当前及未来对系外行星大气的探索。

方法。SO_2 和 H_2S 的反应性通过等离子体放电实验进行了探索，实验采用纯 N_2 或由.....组成的混合物 of N_2 和 CH_4。所 在此类条件下生成的挥发性物种通过原位质谱法进行了分析和定量。

结果。在仅有 N_2 或与甲烷混合的情况下，SO_2 的反应性导致检测到六种含硫物种：H_2S、NHSO、S_2O、CS_2, OCS 和 CH_3SH。在相同条件下，H_2S 的反应性使我们观测到 CS_2, CS 和 CH_3SH。检测到这些物种，凸显了建立一致的光化学网络以描述这种硫化学的必要性。此外，本研究还探讨了通过凌星光谱学探测这些含硫化合物的可行性。其中，OCS 和 CS_2,在中红外波段具有多个可探测波段，是利用太空望远镜探测硫活性化学的有希望目标。相比之下，在低光谱分辨率下，探测到的其他含硫挥发物似乎更具挑战性。

关键词。 硫化学– 含硫挥发物 – 温和系外行星 – 高金属丰度N_2 大气 – 红外吸收带 – 凌日光谱学

1. 引言

含硫挥发物广泛存在于行星体的大气中。在太阳系中，金星（Marcq et al. 2018）和地球（Oppenheimer et al. 2011）大气中都发现了高达 ppm（百万分之一）的显著一氧化硫$_2$ 浓度。在太阳系外系统中，詹姆斯·韦布空间望远镜（JWST）也在种类繁多的系外行星上观测到了可归因于硫气体的特征谱。在多种天体中都检测到了二氧化硫$_2$ 波段，例如热木星 WASP-39 b（Rustamkulov et al. 2023; Powell et al. 2024）和 WASP-15 b（Kirk et al. 2025）、温海王星 WASP-107 b（Dyrek 等，2024）和 GJ-3470 b（Beatty et al. 2024）、温超级海王星 HAT-P-26 b（Gressier et al. 2025），以及超级地球 L98-59 d（Banerjee et al. 2024）。此外，在温暖亚海王星 TOI-270 d 的凌星光谱中，还发现了一条可归因于一硫化碳$_2$ 的波段（Felix等，2025；Holmberg与Madhusudhan，2024）。

迄今为止，其中一些探测结果被认为源于这些系外行星环境中的活跃硫化学。在 TOI-270 d 中观测到的 CS_2 可能源自大气层更深且无法观测部分的 H_2S 化学过程（Felix等，2025），而在 WASP-107 b 和 WASP-39 b 大气中反演得到的 SO_2 丰度过高，无法仅由热化学平衡产生（Dyrek 等，2024；Tsai 等，2023）。这些观测突显了硫挥发物和硫化学在由詹姆斯·韦布空间望远镜探测的炎热和温和 H 氢原子世界中所发挥的重要作用。

迄今为止，只有富含 H_2 的大气成功通过凌星光谱学进行了表征（Ducrot et al. 2025；Zieba et al. 2023；Maurel et al. 2025）。然而，随着詹姆斯·韦布空间望远镜持续开展观测，以及 Plato（Rauer et al. 2025）、Ariel（Tinetti et al. 2018）和 Nancy Grace Roman（Bartusek et al. 2022）等空间望远镜即将发射，目前已分析的有限类型系外行星预计将很快增多并呈现多样化。此外，宜居世界天文台（HWO）（Feinberg et al. 2024）或系外行星大型干涉仪（LIFE）（Glauser et al. 2024）等专门研究系外行星的任务计划也正逐渐涌现，为2040年代的系外行星空间观测作准备。在这些任务框架下，具有高金属丰度的温和次级大气将成为搜寻宜居世界时优先关注的目标，其中包括以 N_2 为主的大气。尽管如此，正如首批观测所表明的那样

詹姆斯·韦布空间望远镜的红外波段可通过凌星光谱学进行探测；硫化学可能产生众多可观测特征谱。因此，在筹备未来观测时，考虑这些以 N_2 为主的温和温度大气中的硫化学似乎十分重要。

本文采用前向探索的方法，研究以 N_2 为主的大气环境中尚未充分研究的硫化学方面。在这类系外行星环境中，碳、氮和硫化学之间的耦合

⋆ 通讯作者：louis.maratrat@latmos.ipsl.fr

可能尤为有效，并可能成为构成大气的挥发性物质和霾中多样性的重要来源。因此，我们旨在更好地表征这种耦合所产生的产物，并探讨这三种元素之间的反应性所形成的、可能可观测的红外光谱特征。

文献中的既往实验研究了 H_2S 在截然不同类型环境中的化学过程，例如温暖的、以 CO_2 为主的大气超级地球（800K）（He 等，2020），或类似太古宙早期地球的条件（Reed 等，2020，2022）。此前的实验还考察了太古宙大气中的 SO_2 反应性（DeWitt 等，2010）。这些研究均凸显了高效的气相反应性（He 等，2020；Reed 等，2024），以及复杂有机硫气溶胶的生成（Reed 等，2020，2022；DeWitt 等，2010；Vuitton 等，2021）。对气相和固相的分析发现了有机硫物种，表明硫、碳和氮化学之间存在一种迄今仍鲜少探索的耦合作用。

在本研究中，我们设定了实验条件，以研究碳、氮和硫元素之间的耦合。这三种元素之间的反应性在由三种主要反应物组成的混合物中进行了研究：N_2, 作为主要成分和氮源；CH_4, 作为还原态碳的来源；以及以 SO_2 或 H_2S 形式引入的硫输入。研究目的并非通过实验模拟这些 N_2 次生大气中既存的整体大气硫化学，而是着重揭示在此类环境中可能活跃的新过程或反应路径。因此，应将所选混合物视为模型条件，用于进一步研究碳、氮和硫的耦合反应性；这种反应性不同于热力学平衡对温和条件下以 N_2为主的次生大气所作出的预测。特别是，从热力学角度看，由 CH_4 和 SO_2 组成的混合物并不现实，因为这两种物种的氧化还原态差异很大，不太可能单独共存于某个以 N_2为主的大气中。然而，它们构成了一个有趣的分析案例，可用于表征从简单初始混合物出发形成的多种含硫挥发性产物和反应路径。反应在等离子体放电中进行；等离子体放电会引发复杂化学过程，促进挥发性化合物以及含有更重物种的气溶胶高效形成。本文特别聚焦于表征这些放电过程中生成的含硫挥发物。此外，本文还通过考察这些物质的主要红外吸收带，并将其与其他常见含硫及非含硫挥发物的特征谱进行比较，探讨了这些含硫化合物在凌星光谱学中的可探测性。

2. 方法

2.1. 实验装置与混合物组成 *ns*

2.1.1. VULCAIN反应器

为开展这项研究，我们设计了一种直流电冷等离子体反应器，称为 VULCAIN（用于系外行星高层大气的火山硫腔体反应器）。此处的冷等离子体是指一种弱电离介质，其中电子密度与中性稳定物种的分子密度相比可以忽略不计。这意味着分子与高能电子之间会产生弹性碰撞的可能性极低，而这类碰撞会使气体升温。目前，冷等离子体被用作实验模拟手段，以重现高层行星体的大气化学，也是有机霾的有效来源（Cable等，2012）。如图1所示，VULCAIN由一根玻璃管（内径22毫米，长100毫米）和两个电极组成。反应器采用特氟龙垫片（Neycoglass-金属过渡件）密封。电极连接至高压发生器（JFA electronique AL-BRDS 3000V-100mA），用于触发并维持等离子体放电。在等离子体区域上游，质量流量计（MKS-Serie GE50A-100、MKS-Serie GM50A）控制气体输入（图1第四条气路中的“S”指硫气体，视条件而定，可以是SO_2 或H_2S）。反应器持续通入气体，气体流经等离子体区域；气流由位于反应器出口处的主泵维持。在泵前安装了四极杆质谱仪（QMS）（Pfeiffer QME 220），用于检测等离子体中产生的挥发性物质。反应器还连接了一台次级涡轮分子泵（图1中未示出），以防止在未进行实验时受到大气污染，并避免O_2/H_2O积聚。次级抽气时的残余真空通常为 5×10^{-7}毫巴。

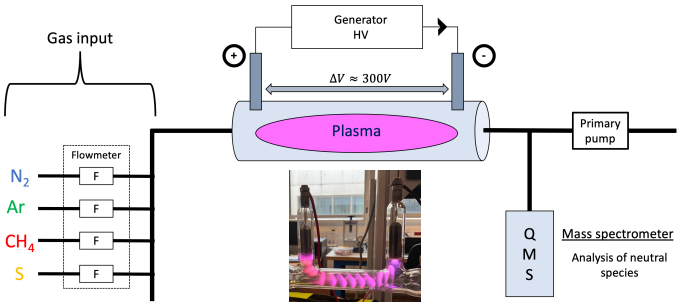


图1： VULCAIN直流等离子体反应器的示意图和照片。

本研究所考察的所有混合物均采用相同的等离子体参数。总气体流量为25 sccm（标准立方厘米每分钟），以确保反应器内的压力为1毫巴。最后，电极间的电流强度设为20 mA。

用于确定引发放电内气相化学反应的电子能量分布的方法详见附录A。该估算基于对放电正柱区电场的测量，以及此前对纯N_2 等离子体的研究结果（Cernogora等，1981；Loureiro与Ferreira，1986）。相对于N_2 ，加入适量气体不会显著影响等离子体性质（Chatain等，2023）。

2.1.2. 实验条件：气体混合物组成 成

为研究N_2 温和温度大气中的硫化学，我们考察了由两种不同硫挥发物输入物H_2S或SO_2组成的、以N_2为主的混合物。我们研究了放电中硫气体初始比例的多个数量级：0.1%、1%和10%。此处，0.1%的硫试剂代表一个实验检测限，低于该限值时，等离子体中产生的含硫挥发物无法通过原位 质谱法检测。此外，为探究碳和硫挥发物之间可能存在的耦合关系，我们还考察了含有额外CH_4 输入物的混合物。在这些包含甲烷和硫气体的混合物中，N_2 与CH_4 的比例固定不变，只有硫丰度发生变化。最后，为改变硫挥发物的初始丰度，同时保持所有其他实验参数——即压力、总流量以及N_2 和CH_2的流量——不变，

向混合物中引入了可变输入量的氩气（惰性稀有气体）。当硫气体的比例降低时，氩气逐渐取代硫气体，从而使氩气与硫的丰度总和保持在10%。下方的表1总结了所进行的不同混合物，图2则以图形方式展示了这些混合物。混合物名称构成如下：

- 由于氩气不会影响化学反应，因此文中从未提及氩气；所以仅纳入反应性物种（N_2, CH_4, SO_2, 或 H_2S）。
- 反应性化合物列表后给出的数字对应硫的百分比；由于 N_2 和 CH_4 的百分比在所有实验中都相同，因此未列出。

表1：所考察的不同混合物的合成　　考察了

混合物	N_2[%]	CH_4[%]	氩[%]	一氧化硫$_2$[%]	氢原子$_2$硫原子[%]
氮$_2$-一氧化硫$_2$-10%	85.5	0	4.5	10	0
氮$_2$-一氧化硫$_2$-1%	85.5	0	13.5	1	0
氮$_2$-氢原子$_2$硫原子-10%	85.5	0	4.5	0	10
氮$_2$-氢原子$_2$硫原子-1%	85.5	0	13.5	0	1
氮$_2$-亚甲基$_4$-一氧化硫$_2$-10%	85.5	4.5	0	10	0
氮$_2$-亚甲基$_4$-一氧化硫$_2$-1%	85.5	4.5	9	1	0
氮$_2$-亚甲基$_4$-一氧化硫$_2$-0.1%	85.5	4.5	9.9	0.1	0
氮$_2$-亚甲基$_4$-氢原子$_2$硫原子-10%	85.5	4.5	0	0	10
氮$_2$-亚甲基$_4$-氢原子$_2$硫原子-1%	85.5	4.5	9	0	1
N_2-亚甲基$_4$-氢原子$_2$硫原子-0.1%	85.5	4.5	9.9	0	0.1

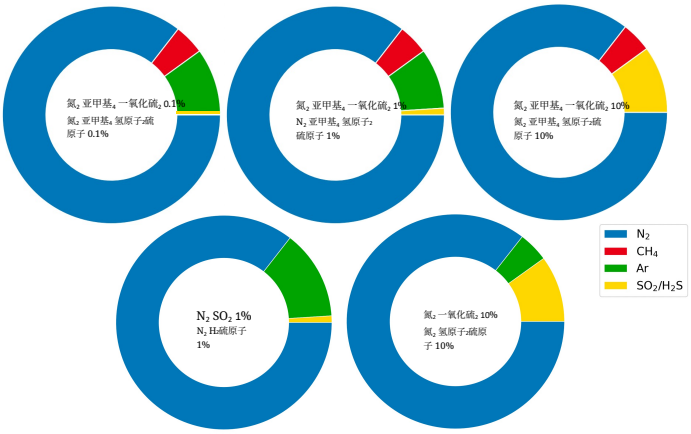


图2：饼图表示本研究中探索的主要硫混合物的初始组成，详见表1。

为解读上述表1/图2中十种主要混合物的结果，并确认特定挥发性物质的结构，研究还进一步考察了由所引入的不同反应物进行更简单组合而成的次级混合物。本研究制备的所有次级混合物均列于下方表2中，实验代码名称的构成方式与表1相同。

N_2, CH_4, 氩和氦来自纯气体钢瓶，规格如下：N_2 (Air liquide Alphagaz 2，纯度>99,9999 %)、氩 (Air liquide Alphagaz 2，纯度>99,9999 %)、CH_4 (Air liquide，N45，纯度 >99,995 %)、氦 (Air liquide Alphagaz 2，纯度>99,9999 %)。硫气体的来源取决于混合物的硫丰度。对于浓度较高的混合物（1 和 10 %），硫来自纯气体钢瓶：H_2S (Air liquide，N-23，纯度>99,3 %)和SO_2 (Air liquide，N-30，纯度

表2：所有测试的次级混合物的合成

混合物	N_2[%]	亚甲基$_4$[%]	氩[%]	一氧化硫$_2$[%]	氢原子$_2$硫原子[%]	氦[%]
一氧化硫$_2$-10%	0	0	90	10	0	0
SO_2-1%	0	0	99	1	0	0
亚甲基$_4$-一氧化硫$_2$-10%	0	4.5	85.5	10	0	0
亚甲基$_4$-一氧化硫$_2$-1%	0	4.5	94.5	1	0	0
亚甲基$_4$-氢原子$_2$硫原子-10%	0	4.5	16.5	0	10	69[1]
亚甲基$_4$-氢原子$_2$硫原子-1%	0	4.5	40	0	1	54.5[1]
参考 CH_4	0	4.5	15.5	0	0	80[1]
参考 N_2-亚甲基$_4$	85.5	4.5	10	0	0	0

[1] 向部分混合物中加入了定量的氦，以帮助稳定等离子体，并使其维持在两个电极之间的适当区域内。在本实验中选择的氦/氩比可使添加的氦量最小化，因为氦放电会产生更高能量的电子（Zheng-De & Yi-Kang 2002），从而导致能量源产生偏差。

度>99,9 %)。而在浓度较低的条件下（0.1 %），硫来自预混气体钢瓶 N_2-H_2S (Air liquide Mélange de gaz N_2-H_2S 1000 ppm (±100)，纯度未知)和N_2-SO_2(Air liquide Mélange de gaz N_2-SO_2 1000 ppm (±100)，纯度未知)。

2.2. 分析方法：质谱测量

2.2.1. 测量方案

测量在1至100质量单位的范围内进行。每次分析前，均进行两次空白测量：- 仅对质谱仪的电离室进行一次空白测量。- 在相同的1毫巴压力下，对装有作为主要气体的N_2,氩或氦（具体取决于条件）的反应器进行一次空白测量。

这两次空白测量用于评估反应器和电离室内含硫挥发物（一氧化硫$_2$ 和H_2S）的残留污染水平，以确认与实验引入的硫含量相比，这些贡献可以忽略不计。对于每种条件，数据由两次测量组成：首先，对未进行等离子体放电的初始混合物进行参考谱测量；随后，在等离子体点火后至少五分钟、达到稳态时记录第二张谱图。每次测量约采集100张质谱图。在这些不同的质谱图中，使用主要气体的质量对强度进行归一化；主要气体根据条件不同，分别为N_2, 、氩或氦。然后，将分别在有等离子体和无等离子体条件下估算的平均强度进行比较，以确定呈现显著变化的质量（超过标准差的2倍）。将无等离子体条件下测得的混合物强度作为参考。在m/z 19处未观察到含氟碎片增加，证实不存在由来自特氟龙垫片的F^+ 离子引起的可检测污染。对于每种混合物，至少进行了三次相同实验的重复实验。仅展示使用所有不同重复实验计算得到的平均强度。

2.2.2. 硫同位素比

对于质量为m的给定硫物种，其代表 ^{32}S与 ^{34}S同位素之间比例的同位素比，可根据分别在质量m 和m + 2 处测得的平均强度I_{m+2} 和I_m 进行估算。

$$\frac{I_{m+2}}{I_m} = \frac{^{34}S}{^{32}S}$$

在质量$m+2$处，其他元素的同位素（主要是 ^{18}O）的贡献可以忽略，因为 ^{34}S的天然丰度很高。我们检查了SO_2中发现的同位素特征谱

以及H_2S气瓶中的同位素特征谱，发现它们与已知的 ^{34}S同位素天然丰度一致（Thode等，1961）。

2.2.3. 通过解卷积对含硫挥发物进行定量 ion

为定量检测到的每种含硫挥发物的含量，我们对每种 N_2-CH_4-SO_2 和 N_2-CH_4-H_2S 混合物的质谱进行了解卷积。每种含硫物种碎裂模式中的低质量碎片确实与其他挥发性物质的碎片混杂，因此需要进行解卷积，以估算各自的贡献。由于得到的丰度取决于所选用的挥发性物质数据库，因此整体方法应视为半定量方法，只能给出目标挥发物混合比的数量级。

该解卷积使用一种基于蒙特卡洛方法的质谱解卷积代码完成，相关方法此前已有描述（Gautier等（2020））。简而言之，为估算含硫挥发物的丰度，考虑了三种现象：质量依赖的四极杆透射、离子源中物种的电离（取决于其化学性质），以及通过用于调节实验装置与电离室之间压力的微米孔时，质量依赖的扩散。利用贵气校准瓶（氦、氖、氩、氪、氙）（Messer）估算了仪器透射响应随质量的变化。电离校正采用 NIST数据库中 70 电子伏特下的总电离截面数据；扩散系数则基于分子流假设计算。对于质谱仪的压力（$\approx 5 \times 10^{-6}$ 毫巴）和微米孔尺寸（50 μ米）而言，这一假设是合理的。解卷积前，除与初始反应物相关的碎片外，先对每个碎片去除仪器噪声，方法是从归一化的 ON 谱中减去归一化的 OFF 谱。对初始混合物进行定量，以验证解卷积方法的一致性。结果以及解卷积所采用的设置详见附录B。附录C展示了透射曲线随质量的变化，而附录D详细列出了解卷积所得的质谱，并介绍了所选物种。

由于缺乏关于其总电离截面和碎裂模式的数据，采用这种蒙特卡罗方法无法通过解卷积估算 NHSO 和 S_2O 的丰度。因此，在这些条件下，由于未观察到含硫挥发性产物或仅观察到无法定量的含硫挥发性产物，未将 N_2-H_2S 和 N_2-SO_2 混合物纳入解卷积分析。

2.3. 分子可探测性：红外吸收截面

为了进一步讨论在红外光谱学中探测我们实验所鉴定含硫产物的可探测性，我们将其吸收截面与众多常见挥发性物质的吸收截面进行了比较。吸收截面表示在给定浓度以及规定的压力和温度条件下，某一物种对吸收的贡献。对这些截面进行相对比较，通常可以识别出在相应光谱范围内可能掩盖所研究含硫物种光谱特征的挥发性化合物。此外，这种比较还可提供有关掩盖这些硫特征所需相对丰度的见解。该图—

下方图表详细说明了用于估算这些截面的来源和计算方法。

2.3.1. NHSO 可探测性

NHSO 的截面通过比尔-朗伯定律估算，表达式如下：

$$A = log(\frac{I_0}{I_t}) = \frac{\sigma \times n \times l}{ln(10)} \Rightarrow \sigma = \frac{A \times ln(10)}{n \times l}$$

其中，A 为吸光度，I_0 为光源强度，I_t 为透射强度，σ为吸收截面（cm^2），n 为分子浓度（cm^{-3}），l 为光程（cm）。

NHSO 的截面根据此前的高分辨率吸光度测量结果推导得出：ν_2 波段的数据来自 (Joo & Clouthier 1996)，ν_3 波段的数据来自 (Joo 等 1996)，ν_4 和 ν_6 波段的数据来自 (Puskar 2006)。为评估其可探测性，我们将 NHSO 的吸收截面与以下被视为温带系外行星大气相关目标的挥发性物种进行比较：H_2S、SO_2,CH_4,CO、CO_2,H_2CO、CH_3OH、CH_3SH、DMS、羰基硫、CS_2,CS、H_2O、NH_3,NO、N_2O、NO_2, HCN、C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_2N_2, C_4H_2, HC_3N、CH_3CN。卤素和磷物种不在本研究范围之内，因此有意将其排除。此外，由于缺少逐条谱线参数，本研究未考虑更复杂的有机化合物。不过，可以合理地忽略所有这些被排除化合物的贡献，而不会影响本研究的结论。

除 CH_3SH 和 DMS 外，所有所研究物种的截面均根据 HITRAN 逐线参数计算，采用同时考虑多普勒展宽和 N_2 压力展宽的沃伊特线型。每个波段均采用 500 个半宽的截断值，计算分辨率为 0.001 cm^{-1}，低于洛伦兹线型和多普勒半宽。为与 NHSO 数据保持一致，所有截面均在压力为 0.5 毫巴、温度为 298 K 的条件下计算。对于未列入 HITRAN 逐线清单的 CH_3SH 和 DMS，数据取自 HITRAN 截面数据库，适用条件为 1 巴和 298 K。由于缺乏 NHSO 在其他压力和温度下的补充截面测量数据，本研究无法进一步探讨这两个参数对 NHSO 可探测性的影响。

2.3.2. 羰基硫和 CS_2 可探测性

对于 CS_2 和 OCS，按照此前针对 NHSO 详细说明的方法（分辨率、截断、轮廓……）计算截面，并与以下物种进行比较：H_2S、SO_2, CH_4, CO、CO_2,H_2CO、CH_3OH、CH_3SH、DMS、CS、H_2O、NH_3, NO、N_2O、NO_2, HCN、C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_2N_2, C_4H_2, HC_3N、CH_3CN。由于在 OCS 和 CS_2 吸收带所涉及的光谱范围内缺乏光谱数据，因此未将 NHSO 纳入此列表。对于 OCS 和 CS_2 最相关的吸收带（具体而言，即 CS_2 ν_3 波段和 OCS ν_3 波段），在不同压力和温度值下计算吸收截面，以进一步研究这两个参数对 OCS/CS_2 可探测性的影响。针对与温和系外行星相关的值，对参数空间（压力、温度）进行了更详细的探索：（P，T）$\in$ [0.001；100 毫巴]×[150；400 K]。这些计算及方法学处理详见附录 E。

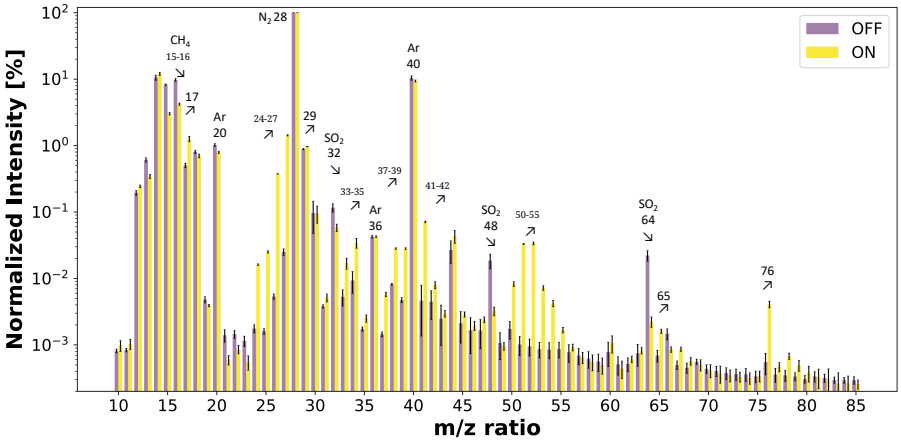


图 3. 比较等离子体点火前（紫色）和点火后（黄色）获得的归一化质谱；样品为 N_2-CH_4-SO_2-0.1% 混合物，未进行额外的噪声与传输校正。箭头表示相应质量的变化方向。

2.3.3. CH_3SH 的可探测性

CH_3SH 的吸收截面直接取自 Hitran数据库，数据源于此前在 1 bar 和 298 K 条件下对 N_2 进行的测量（ Sharpe 等（ 2004））。由于缺乏额外的光谱数据，CH_3SH 的截面仅在 1 bar 和 298 K 条件下与此前针对 OCS/CS_2 考虑的相同物种进行比较。

3. 结果

图 3 展示了本研究所处理的原始质谱数据示例。比较初始混合物的光谱（OFF）与等离子体点火后获得的光谱（ ON），可以发现许多由等离子体放电中气相化学反应引起的差异。首先，图 3 中等离子体光谱“ON”里两种反应物 CH_4 $\{15, 16\}$ 和 $SO_2\{48, 64\}$ 的主要碎片强度下降，表明这两种物种在放电过程中被消耗。至于第三种反应物 N_2, , 由于该分子稳定性高且含量较大，其消耗量过低，无法通过质谱法测量。因此，可认为 N_2 的含量在初始混合物与等离子体混合物之间保持不变。基于此，N_2 可作为信号归一化和解卷积的有效参照（见附录B）。

此外，图 3 中“开启”光谱里若干质量数的强度增加，表明等离子体中形成了许多挥发性物质。强度增加对应的质荷比按递减顺序为：76、55 至 50、42、41、39 至 37、35 至 33、27 至 24，以及 17。本研究旨在鉴定造成这些质量峰的不同物种，尤其是其中的含硫分子。附录 F 提供了各混合物的质谱数据处理结果。

3.1. 含硫挥发物的鉴定

为区分所研究初级混合物中的无硫挥发性物质与含硫挥发性物质（见表1和图2），我们比较了每种质量数在有硫和无硫（Ref-N_2-CH_4）条件下获得的信号。仅在有硫条件下等离子体点燃后显著增加的质量数，被认为来自含硫挥发性物质或其碎片。此外，使用次级混合物（SO_2-1/10%、CH_4-H_2S-1/10%、CH_4- SO_2-1/10%混合物）可提供更多关于各挥发性物质化学结构的信息，并揭示其形成所需元素的最小组合。

3.1.1. 使用次级混合物进行鉴定

i. SO_2 混合物

在 N_2-CH_4-SO_2 混合物中，鉴定出六种与含硫挥发性产物相关的质量碎片。图 4 按递增顺序标出了这些碎片：质荷比 34、47、60、63、76 和 80。在 N_2-SO_2 混合物中，仅检测到质荷比 80 的碎片。在 SO_2-1% 和 SO_2-10% 中均存在该碎片，这表明相关挥发性物质主要由 SO_2 与自身反应形成。这与仅在浓度最高的 N_2-SO_2-10% 和 N_2-CH_4- SO_2-10% 混合物中检测到该物质相符。考虑到这些情况，名义质量为 80 的该挥发性物质有两种可能的归属：SO_3 或 S_2O。下一段将利用硫同位素进一步确定质荷比 80 对应的物质。对于其他已鉴定的含硫碎片，即质荷比 76、63、60、47 和 34，在 SO_2-1%/SO_2-10% 及 N_2-SO_2-1%/N_2-SO_2-10% 条件下均未观察到它们，这证实相应的挥发性物质结构中含有碳或氢。因此，可以提出以下碎片归属：-质荷比 76 可归属于 CS_2 或 $C_2H_5SCH_3$ （下一段将进一步区分二者），-m/z 63 对应亚甲基$_3$SO（它是二甲基亚砜（CH_3SOCH_3）的主要碎片）或 CH_3SOH 的主要碎片，亦可能对应 NHSO（参见下一段以进行区分），-m/z 60 对应羰基硫，-m/z 47 对应亚甲基$_3$S（CH_3SH 的主要碎片），-m/z 34 对应 H_2S。

ii. H_2S 混合物

在 N_2-CH_4-H_2S 混合物中，识别出三种归属于含硫挥发性产物的碎片，如图 5 所示。在 N_2-H_2S 混合物中未观察到这三种质量峰，表明相应的挥发性物质属于含碳挥发物。如上文对 N_2-CH_4-SO_2 混合物的分析所述，我们可以对观察到的碎片作如下归属：

- m/z 76 处的碎片可能对应 CS_2 ，也可能对应 $C_2H_5SCH_3$。

- m/z 47 处的碎片表明存在 CH_3SH。正如先前对 SO_2 混合物的解释，m/z 47 是 CH_3SH 碎裂模式中的主要碎片。

- 最后，m/z 44 处的质量峰可归因于 CS，或归因于 CS_2，CS_2 ；后者的碎裂模式中在 m/z 44 处有显著贡献。

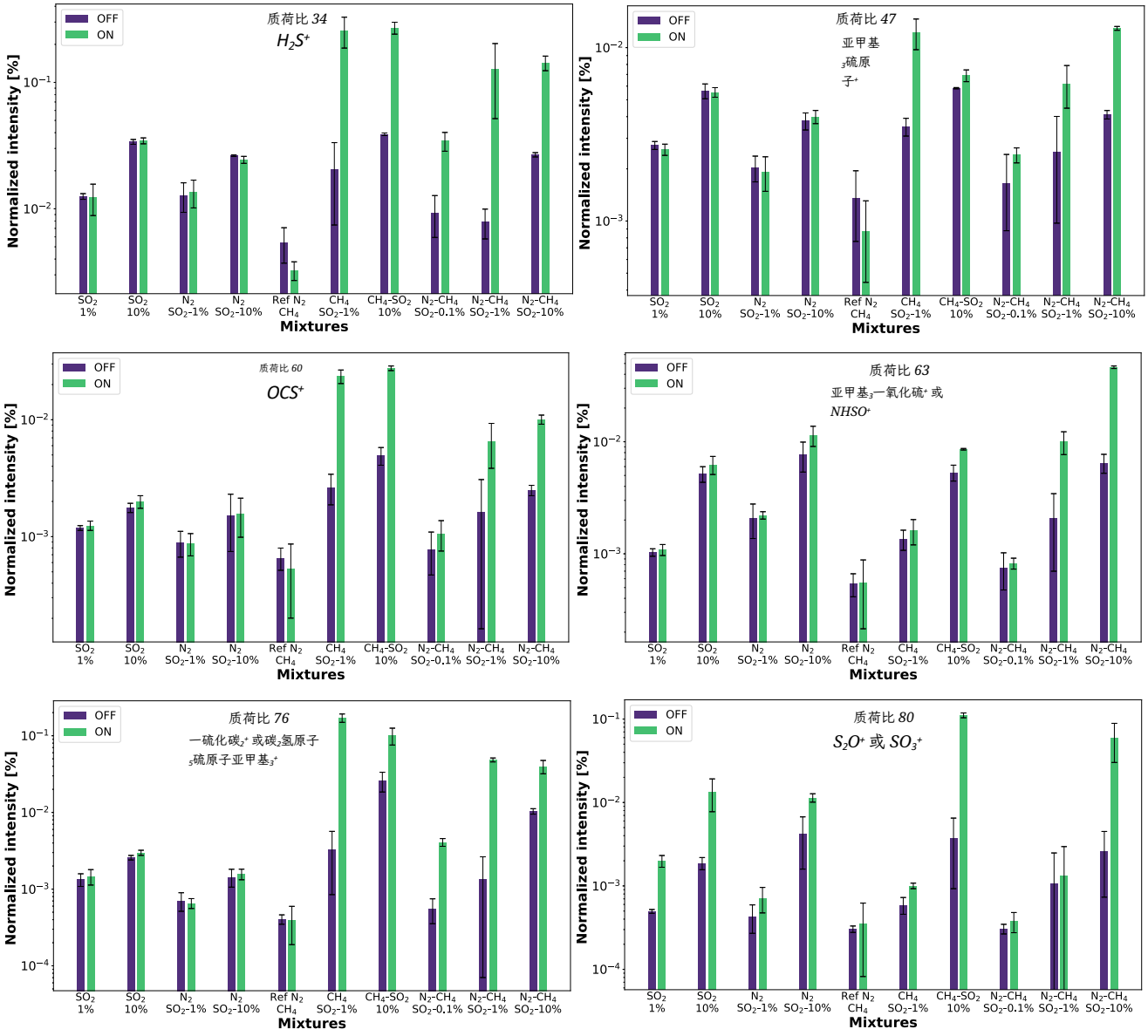


图 4： 在 SO_2 等离子体放电中观察到的含硫碎片。

此外，根据混合物中 H_2S 初始百分比的不同，并不会系统性地观察到这些不同的碎片。无论 H_2S 的初始比例如何，均可观察到 m/z 76 处的碎片；而 m/z 47 和 m/z 44 仅分别存在于 N_2-CH_4-H_2S-1% 以及 N_2-CH_4-H_2S-1%/N_2-CH_4-H_2S-10% 气体混合物中。

最后，我们还检测了二甲基硫醚（CH_3SCH_3）是否存在，其主要碎片峰位于 m/z 62。在三种 N_2-CH_4-H_2S 混合物中均未观察到该物质，这意味着二甲基硫醚在这些实验中不存在或低于检测限。此外，在 CH_4-H_2S 混合物中检测到了质量数为 62 的信号（见图 5）。然而，这可能归因于二甲基硫醚（CH_3SCH_3）或乙硫醇（C_2H_5SH）。这两种位置异构体的碎裂模式相似，因此难以通过质谱法将它们区分开来。

3.1.2. 同位素考量

使用碳和硫同位素，已证明是解决此前提出的若干归属方案中存在的简并问题的有效方法，这些方案（即 SO_3 与 S_2O、CS_2 与 $C_2H_5SCH_3$，以及 DMSO、CH_3SOH 与 NHSO）。对于前两种简并情况，我们利用硫同位素^{34}S的天然丰度，确定相应挥发性分子中硫原子的数量。然而，对于最后一种情况，由于所有可能的归属方案都只包含一个硫原子，因此这种利用硫同位素的方法并不适用。正因如此，针对这一特定情况，我们使用同位素标记甲烷 $^{13}CH_4$ 和 CD_4 开展了补充实验，根据构成分子中的碳、氢原子数量来区分各项鉴定结果。

图6显示了在碎片76和80处观测到的含硫挥发性物质的 $^{34}S/^{32}S$比值。该 $^{34}S/^{32}S$比值的自然值范围为 [4.0%; 4.7%]（Thode等，1961）（图6中的浅黄色区域）。如果目标分子仅含一个硫原子，$^{34}S/^{32}S$比值必须落在此范围内；如果含有两个硫原子，$^{34}S/^{34}S$比值则必须处于 [8.0%; 9.4%]的范围内（图6中的亮黄色区域）。在这种情况下，分子中存在两个硫原子会增加 ^{34}S同位素的统计权重——

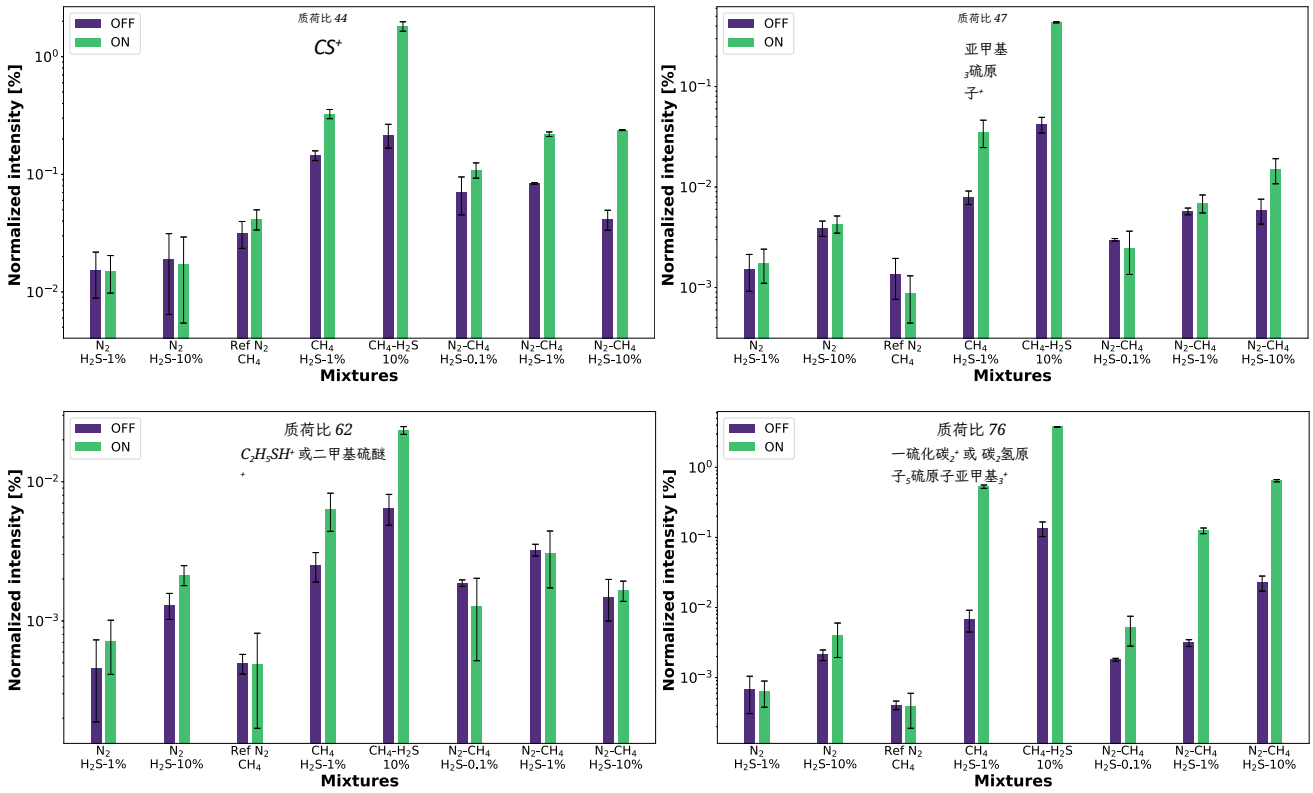


图5：在 H_2S 等离子体放电中观测到的含硫碎片。

位素。因此，这些说明表明，硫原子数量不同，$^{34}S/^{32}S$比值也会呈现足够明显的差异，可通过质谱法加以区分。

对于所考虑的两种挥发性物质，图6所示的 $^{34}S/^{32}S$ 比值与存在两个硫原子相符。这些结果表明，质量数 80 主要来自 S_2O，而质量数 76 来自 CS_2。这并不排除 SO_3 对质量数 80 有少量贡献。另一方面，$C_2H_5SCH_3$ 对质量数 76 的贡献似乎不太可能。事实上，在 N_2-CH_4-SO_2 和 N_2-CH_4-H_2S 混合物中，未检测到结构更简单的硫醚（例如 DMS (CH_3SCH_3)），这表明相同条件并不利于形成这类官能团。

图7比较了使用 $^{12}CH_4$ 以及同位素标记甲烷$^{13}CH_4$ 和 CD_4进行放电时，在质荷比63处获得的信号。在 $^{13}CH_4$ 混合物中，等离子体点火后观察到质荷比63处的信号增加，其比例与$^{12}CH_4$ 实验中的相同。这表明，质荷比63处的显著贡献来自一种不含碳原子的物种。在$^{12}CH_4$ 实验中，质荷比61和62处的强度没有增加，因此排除了在 $^{13}CH_4$ 实验中由含碳物种对质荷比63产生显著贡献的可能性。考虑到该非含碳物种的相关分子式为$N_xH_yO_wS_z$，其中（x、y、w、z）$\in \mathbb{N}^4$，由于硫是重元素且m(S_2)=64>63，因此z=1。此外，CD_4 实验显示，质荷比63处的峰消失。这与质量数偏移一个单位相一致，也与质荷比64处SO_2 的主要碎片和带有一个氘原子、待寻找物种的峰发生卷积相一致。这要求y=1。因此，根据关于y和z的这两个约束，能够产生总质量数63且具有稳定结构的唯一分子式是NHSO。然而，图7还显示，在存在 $^{13}CH_4$ 时，质荷比63处测得的信号显著低于 $^{12}CH_4$ 实验中的信号。这表明，其他含硫氧化有机物种也对质荷比63有所贡献，例如DMSO或甲烷亚磺酸（CH_3SOH）。在CD_4 和 $^{13}CH_4$ 实验中，对这些分子的其他主要碎片进行了检测（在CD_3SOD中质荷比为68；在N_2-CH_4-SO_2-1%混合物中，$^{13}C_2H_6SO$的质荷比为80，此时该质荷比处S_2O的贡献仍可忽略；C_2D_6SO的质荷比为84）；然而，在所考察的碎片中均未观察到增加。这一结果无法使我们确定参与质荷比63信号的含硫有机物种的性质。

3.1.3. 结论

图8展示了在主要混合物 N_2-SO_2,N_2-H_2S、N_2-CH_4-SO_2, 和 N_2-CH_4-H_2S 中，通过质谱法观察到的各种含硫产物。在此处研究的实验条件下，亚甲基 CH_4 与含硫反应物之间的偶联会生成一定多样性的含碳和硫元素产物。H_2S 与 CH_4 之间的反应主要形成 CS_2,CH_3SH 和 CS，而在 SO_2, 存在时，甲烷的反应活性会导致生成 CS_2,OCS 和 CH_3SH。在 N_2-CH_4-SO_2 混合物这一特殊情况下，很难确认 CS 的存在，因为在这些条件下也观察到了 CO_2，且二者具有相同的 m/z 44 比值。此外，这些初步定性结果表明，气相中氮元素与硫元素之间的偶联效率较低。在 N_2-H_2S 和 N_2-SO_2 混合物中，均未观察到结合氮和硫的挥发性物质，例如 NOS、NS 或 NS_2, 。

最后，在 N_2-CH_4-SO_2混合物中检测到 NHSO 和 H_2S，表明存在从 SO_2 生成 H_2S 的还原途径，以及 NHSO 的生成反应。目前，光化学数据库中缺少生成 NHSO 的元素过程。我们的检测结果凸显了实施相关反应的必要性——

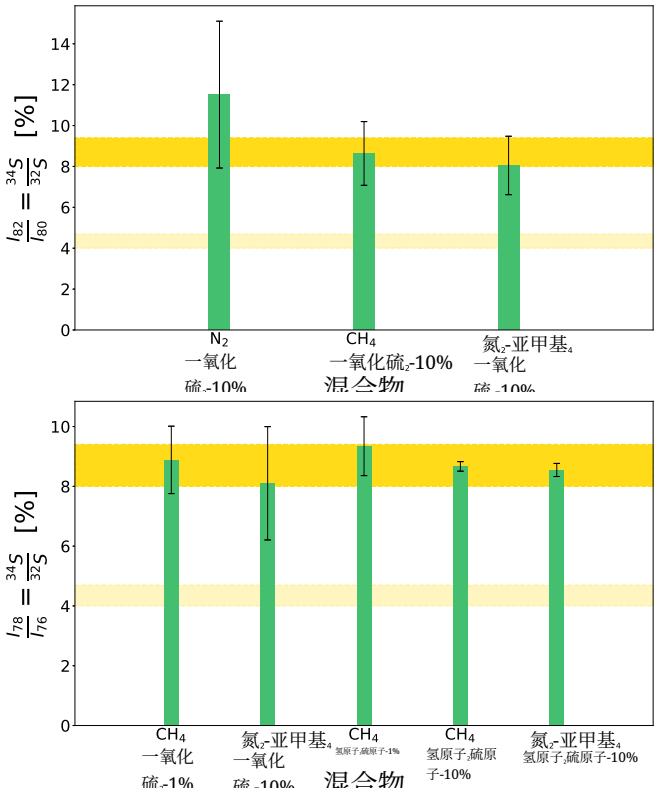


图 6： 在质量数 m/z 80（上图）和 m/z 76（下图）处，测得先前鉴定出的硫挥发物中 ^{34}S 同位素（相对于 ^{32}S）的丰度。仅纳入在 m/z 82 和 78 处信噪比大于 5 的混合物。

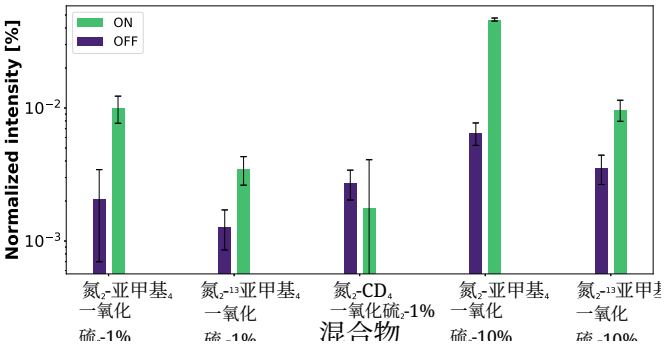


图 7： 比较 $^{13}CH_4$, $^{12}CH_4$，与 CD_4 实验中 m/z 63 处硫碎片的归一化强度。

这些反应途径涉及在数据库中，氮和氢存在时 SO_2 所参与的反应。

图8所示的若干挥发性物质，包括 OCS、CS_2,和 CH_3SH，已在先前的实验研究中被发现；这些研究考察了 CO_2主导的超级地球大气（He 等，2020）以及太古宙早期地球环境（Reed 等，2024）中的 H_2S 化学。这些发现证实，这些分子的形成并非仅限于本研究所探讨的条件，CO_2和 H_2S 也能引发其形成。然而，关于图8中观测到的其他含硫产物，即 S_2O、NHSO 和 H_2S，此前模拟行星／系外行星背景下硫化学的实验尚未观测到它们。因此，这些分子揭示了 SO_2 化学中特有的新反应途径，而这方面在系外行星大气中的研究迄今仍十分有限。

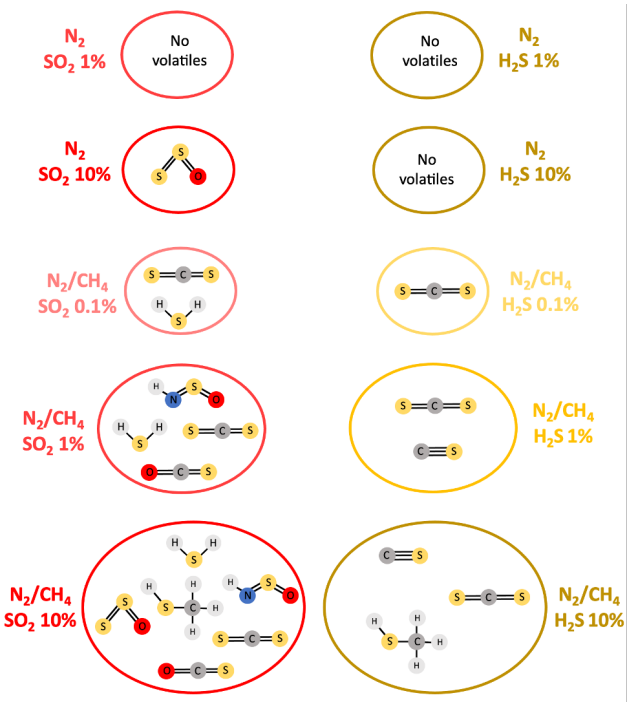


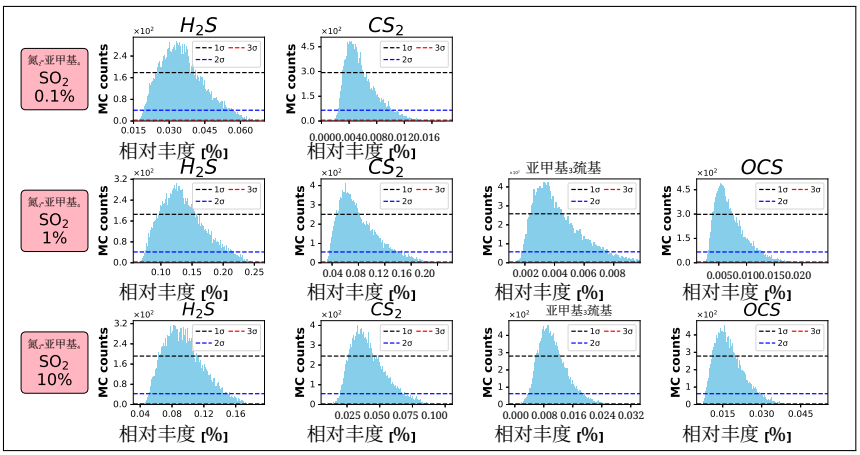
图 8： 在所研究的主要混合物 N_2-SO_2,N_2-H_2S、N_2-CH_4-H_2S 和 N_2-CH_4-SO_2 中鉴定出的含硫挥发性产物的合成。

3.2. 含硫挥发物的定量

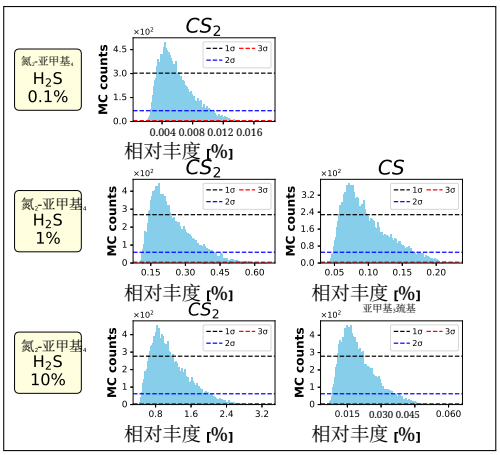
图 9 展示了通过质谱解卷积估算的不同 N_2-CH_4-SO_2 和 N_2-CH_4-H_2S 混合物中含硫气态产物的丰度。

在 N_2-CH_4-SO_2 混合物中，当初始 SO_2 百分比分别为 0.1% 和 1% 时，H_2S 和 CS_2 是形成的两种主要含硫产物。在 N_2-CH_4-SO_2-0.1% 混合物中，仅检测并定量出 H_2S 和 CS_2 。而当初始 SO_2, 比例为 1% 时，以 3σ 可靠性测得的 H_2S 和 CS_2 丰度，至少是其他已定量产物 CH_3SH 和 OCS 的两倍。这些结果可能表明，在两种实验条件下，相较于其他含碳和含硫挥发性物质，CS_2 具有选择性优势。此外，H_2S 的高丰度表明，在整体 SO_2 反应性中，SO_2 还原途径占主导地位。最后，对于初始 SO_2 百分比为 10% 的第三种混合物，各物种的丰度排序不太明确。CS_2 的丰度高于 CH_3SH，可靠性为 2σ；只有在 1σ时，其丰度才高于 OCS。因此，在这种情况下，无法确定 CS_2 是主要的含碳含硫挥发性物质，但其生成量至少与 CH_3SH 和 OCS 相当。至于 H_2S，其估算丰度仍高于 OCS 和 CH_3SH，并且在 1σ时高于 CS_2 。因此，在初始 SO_2比例为 10% 时，H_2S 仍是丰度最高或次高的含硫挥发性产物。这表明，即使存在显著的氧浓度，SO_2还原途径仍然持续发生。

在 N_2-CH_4-H_2S 混合物中，无论考虑初始 H_2S 百分比为何，CS_2 都代表硫预算中的主要挥发性产物。CS_2 是唯一在初始



(a)N_2-CH_4-SO_2 混合物



(b) N_2-CH_4-H_2S 混合物

图 9： 通过解卷积得到的、在 N_2-CH_4-H_2S 和 N_2-CH_4- SO_2 混合物中观测到的可定量的含硫挥发性产物的丰度

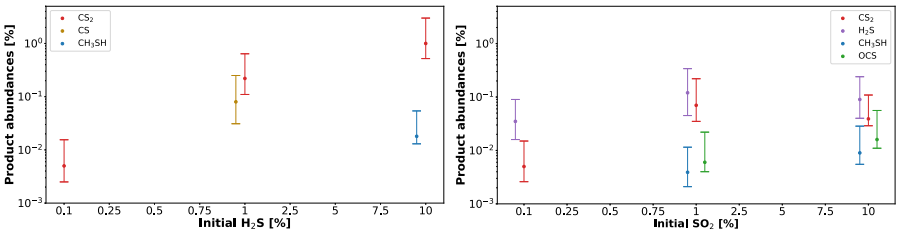


图 10。 针对 N_2-CH_4-H_2S 混合物（左图）和 N_2-CH_4-SO_2 混合物（右图），定量得到的不同含硫产物丰度随初始硫百分比变化的结果。中心值对应于图 9 所示分布的丰度中位值，不确定度给出为 2σ。

H_2S 浓度为 0.1% 时定量测得的挥发性物质。在 H_2S 含量为 1% 时，CS_2 以 1σ 的可靠性超过 CS 丰度，其含量至少与 CS 相近。最后，在 N_2-CH_4-H_2S-10% 混合物中，CS_2 丰度比 CH_3SH 高一个数量级。这些结果表明，H_2S 和 CH_4 诱导了选择性，在具有合理置信度的情况下，使 CS_2 相对于 CH_3SH 更占优势。

图 10 比较了所引入的初始硫百分比变化下，不同挥发性产物定量丰度的演变。图中尤其凸显了，与 H_2S 混合物相比，在 SO_2混合物中测得的 CS_2 丰度有所降低。当初始 SO_2 浓度为 10% 时，估算得到的 CS_2 丰度低于使用 10% H_2S 获得的 CS_2 丰度。当初始硫含量为 1% 时，在 N_2-CH_4-SO_2-1% 和 N_2-CH_4-H_2S-1% 混合物之间，CS_2 丰度中位值也呈现出相同趋势。然而，在这种情况下，由解卷积引起的丰度不确定度过高，无法直接得出在 SO_2存在时 CS_2 丰度降低的结论。尽管如此，CS_2 主要碎片离子强度（m/z 76）的变化清楚地揭示了两种条件之间的差异。测得强度的不确定度较低，因为其仅包含测量不确定度，而不包含较为显著的解卷积不确定度。与基于丰度的定量方法相比，比较给定物种的主要碎片离子强度，能够更精确地突出两种条件之间观察到的变化。

利用这种方法可以证明，随着初始 H_2S 百分比的增加，CS_2 丰度也随之增加；而在 [1-10 %] 的范围内，基于 SO_2 的混合物中 CS_2 丰度则会降低。这些相反的趋势凸显了 SO_2 和氧对 CS_2 形成的抑制作用。显著的氧浓度似乎会促进竞争反应途径，从而生成其他含硫和含氧物种，例如 S_2O、NHSO 或 OCS。这一假设得到了反相关性的支持：CS_2 的主要碎片在 m/z 76 处的强度，与上述物种特征碎片的强度呈负相关（OCS 在 m/z 60 处，NHSO 在 m/z 63 处，S_2O 在 m/z 80 处）。

4. 讨论

4.1. 挥发性物质形成过程

如图8所示，在所研究的实验条件下，SO_2 和 H_2S 在 N_2 等离子体放电中的反应活性导致检测到多种含硫挥发性产物。本节根据文献中用于描述硫气相化学的基本反应步骤，讨论这些挥发性物质的形成途径，并指出此类建模的一些局限性。这些反应既包括中性过程，也包括离子过程。它们取自大气科学领域常用的以下四个数据库：KIDA（天体化学动力学数据库）（Wakelam等，2012）、UMIST（曼彻斯特大学科学技术研究所）（Millar等，2024）、NIST（美国国家标准与技术研究院）（Manion, J. A.等，2015）以及一维光化学模型 VULCAN（Tsai等，2017）。迄今为止，这些是描述温和温度下硫化学最相关的资料来源，尽管它们并非专为此目的而建立。要恰当地描述温和温度大气中的硫化学及其与其他挥发性元素 C、H、N、O 的耦合，还需要一个更可靠且经过验证的光化学网络。本节和附录 G 中重点介绍的过程构成了一组有意义的反应起点，可用于构建此类网络。目前，经过验证的网络仅适用于温度高于 500 K 的炽热系外行星环境（Veillet等，2026）。

4.1.1. 含硫和含氮挥发物

i. NHSO

在 N_2-CH_4-SO_2 放电中检测到 NHSO 尤其值得关注，因为所考察的光化学反应数据库（NIST、UMIST 和 KIDA）均未收录这种挥发性物质。然而，实验已知 HNSO 可由 NH_3 与 SO_2 反应生成（Hata & Kinumaki 1964）。此外，近期一项研究利用转动光谱，在星际介质中的一个分子云内报告了该物种的检测结果（Sanz-Novo等，2024）。这些发现表明，NHSO 很可能既能在气相中形成，也能在冰粒表面形成。

在我们的实验中，NHSO 可能是气相中 NH自由基与 SO 或 NH 与 SO_2 反应的产物。如下列方程所示，NH自由基可通过 N_2 解离并捕获氢原子生成，也可通过 NH_3 解离生成；NH_3 的含量相当高，这一点可由 m/z 比值为 17 时观察到的信号增强证实。至于 SO，这种中间体由 SO_2直接解离形成。

$$N_2 \longrightarrow 2\,N$$
$$N + H_2 \rightarrow NH + H$$
$$NH_3 \rightarrow NH + 2\,H$$
$$NH + SO \rightarrow NHSO$$
$$NH + SO_2 \rightarrow NHSO + O$$

在这一反应机制中，现有数据库中缺少与 NHSO 形成过程相关的动力学常数。文献中尚未发现 NH 与 SO_2 之间反应的相关记载。然而，这一途径可能是生成 NHSO 的高效路线。关于 NH 与 SO 的偶联，实验研究（Blitz 等，2010年；Hughes 等，2002年）和模型研究（Hassani 等，2020年；Yu-Juan 等，2003年）均已证实 NH自由基在 SO 存在时具有反应活性，但该反应的产物尚未得到表征，如下列方程所示（NH +SO → 产物）。

ii. 未检测到 NO_xS_y：N_2S、NS、NOS 和 NS_2

在涉及 N_2 和硫反应物（H_2S 或 SO_2）的混合物中，也研究了含氮和含硫挥发性物质的存在情况，例如 NS、N_2S、NOS 和 NS_2,。硫与氧在元素周期表中位于同一列，因此这些物种是 NO_x 的硫类似物。

然而，在 N_2-H_2S 和 N_2- SO_2 混合物中，均未观察到这些不同挥发性物质对应标称质量数处的强度增加（NS 为 46，N_2S 为 60，NOS 为 62，NS_2为 78）。这表明相应物种要么不存在，要么含量为痕量，低于质谱仪的检测限。因此，在所探索的实验条件下，氮原子与硫原子在气相中的直接结合似乎并非主要反应途径。

4.1.2. 含碳和含硫产物

i. 二硫化碳$_2$

如附录 G 所述，目前数据库中仅有中性反应途径可用于描述 CS_2 的形成。这涉及两个主要过程：CS 与 S 之间的三分子复合反应，以及与 OCS 和 CS 的反应（分别记为（1）和（2）见附录 G）。该反应方案有助于理解以 SO_2 作为初始反应物时反演得到的较低 CS_2 丰度。首先，CS_2 形成途径中的若干关键物种，如 CS、亚甲基或 CH_2 ，会与 SO_2 的两种主要解离产物——氧和一氧化硫——发生反应。这些额外反应促进了这些中间体的消耗，因此限制了后续生成 CS_2 的反应效率。除了这些影响 CS_2，形成的过程外，SO_2 和氧的存在还会激活 CS_2 的汇反应，例如 CS_2 + 羟基 → OCS + 氢原子、CS_2 + 氧原子 → CS + 一氧化硫，或 CS_2 + 氧原子 → OCS + 硫原子。

尽管如此，附录 G 中揭示的机制也存在一些局限，凸显了当前在建立对二硫化碳$_2$ 光化学来源的可靠描述方面仍有不足。最近提出的一种二硫化碳$_2$ 生成途径，旨在解释在若干系外行星大气中反演得到的较高二硫化碳$_2$ 丰度（Dai 等，2026 年；Triantafillides 等，2026 年；Yang 等，2026 年），仍有待深入研究。这涉及该新途径的一种关键中间体：CH_2S。根据这一动力学方案估算的 CH_2S 丰度相当可观，这意味着原则上该物种应当是一种稳定且可检测的产物。然而，无论在本研究中，还是在此前探究碳和硫气相反应性的研究中（He 等，2020；Raulin 与 Toupance，1975 年；Reed 等，2024），均未曾通过实验观测到这种化合物。

除了模型与实验之间存在这种不一致之外，某些动力学常数所采用的数值仍存在不确定性，例如 CS 与 S 之间的反应（1）。在 Lindemann 形式主义中用于参数化三体反应的k_∞ 常数，是将在 1900–2800 K 范围内得到验证的表达式外推至较低温度后推导出的（Glarborg 等，2015 年）。作者本人也提醒，不应过于相信向较低温度外推的可靠性。

ii. CH_3SH

如附录 G 所示，通过 CH_3与 H_2S 或 CH_4 与 SO_2 的偶联形成 CH_3SH，涉及同一个关键过程，即 CH_3 与巯基自由基之间的中性复合反应（反应（3））。迄今为止，在当前对硫化学的描述中，这一三分子反应是 CH_3SH 唯一高效的来源。这一观点凸显了我们对该物种缺乏重要认识，更普遍而言，也凸显了对碳与硫之间偶联反应缺乏了解。

关于生成 CH_3SH 的反应 (3) 所采用的动力学常数值，仍存在重大不确定性。更确切地说，Lindemann 形式中用于三分子反应速率常数的k_0 参数，是根据已知的甲醇（CH_3OH）复合反应的数值，对反应 (2) 进行估算的（Humpfer 等（1994））；这一数值未必能直接移用。除了动力学常数缺乏约束之外，CH_3SH 还可能有其他来源，这一点可由 S(^{1}D) 在 CH_4 存在时表现出的反应性看出（Black 与 Jusinski（1985））。

因此，目前需要更深入地表征 CH_3SH 的形成途径，并精确估算相关速率常数，从而对硫化学进行更稳健、严谨的描述。这些考量对于更好地评估 CH_3SH 的光化学来源，并进一步讨论其作为潜在生物特征的可能性至关重要（Catling 等（2018）；Domagal-Goldman 等（2011）；Seager 等（2013））。

尽管并不完整，附录中提出的反应方案仍能解释某些实验观测结果—

观测结果，例如 CH_3SH 的丰度低于 CS_2。这一结果与该方案中 CH_3SH 和 CS_2 主要形成过程所对应的动力学常数一致（反应（1）和（2））。在 1 毫巴和室温下，三分子 CH_3SH 的形成常数比 CS_2，低几个数量级，凸显了 CH_3SH 最终复合过程的效率较低，这与观测结果相符。

iii. 羰基硫

如附录 G 所示，以 CH_4 和 SO_2 为初始反应物的三种主要中性过程可形成羰基硫：CO 与硫原子之间的三分子复合反应（4）、CO 与 SH 之间的反应（5），以及最后 SO 对 CS 的氧化反应（6）。除这些中性反应外，现有数据库中还发现了一条生成羰基硫的额外离子途径（Turner 等，1990；Woon 与 Herbst，2009）。该途径涉及由 CH_3^+ 与 SO 反应形成的中间体 $OCSH^+$ 。

上述过程有助于讨论本研究与此前一项实验研究之间观察到的羰基硫丰度差异；该研究探讨了 $N_2/CO_2/CH_4/H_2S$ 混合物中的硫反应性（Reed 等，2024）。相对于初始引入的硫原子，Reed 的实验中测得的羰基硫百分比显著高于本研究。这一现象表明，两项实验中的羰基硫形成途径存在重大差异。在 Reed 的研究中，初始反应物 H_2S 和 CO_2 似乎比本研究所用的 CH_4 和 SO 更能有效促进羰基硫的形成。这一观察结果可以通过前文概述的反应机制加以解释。若干羰基硫形成途径涉及 CO，以及 S 和 SH 自由基；它们是 CO_2 和 H_2S 的直接解离产物。相比之下，如附录 G 所述，在本研究中由 CH_4 和 SO_2 形成羰基硫需要更多的基元步骤和中间体。

这两项研究的实验结果中观察到的差异，最终可能表明，在温和环境中，硫光化学的选择性会因碳挥发物的氧化态而异。Reed 等人的研究结果表明，在 CO_2 浓度较高的氧化条件下，羰基硫是主要的含碳和硫光化学产物；而我们的结果表明，在以 CH_4, 为主的较还原条件下，能更有效地生成 CS_2。

4.1.3. 其他含硫产物

i. H_2S

如附录 G 所述，文献中提出了通过中性和离子过程形成 H_2S 的途径，初始反应物为 SO_2 和 CH_4 。中性途径涉及对 SO_2 解离所产生的硫原子逐步进行氢化。此外，在硫浓度较高时，HS_2 可能是 H_2S 的关键前体：在这种情况下，HS 与氢原子的反应可能构成高效的 H_2S 来源。第二种途径可以解释为何初始 SO_2比例为 10 % 时，即使引入了大量氧，仍能得到较高的 H_2S 丰度。至于离子途径，该过程同样基于对 S^+ 离子进行两步氢化。

上述强调的中性和离子反应路径，以及在 N_2-CH_4-SO_2 混合物中反演得到的 H_2S 显著丰度（见图 9），表明在含氢物种存在的情况下，SO_2 还原是 H_2S 的有效来源。这一机制与此前提出的 H_2S 光化学氧化过程相反，后者用于解释在多个以 H_2 为主的大气中的 SO波段，例如温热海王星 WASP-107 b（Dyrek 等，2024）或热木星 WASP-39 b（Tsai 等，2023）的凌星光谱中观测到的该波段。这一结论凸显了大气条件，主要是成分和温度，对硫化学及其产物的显著影响。

ii. S_2O

S_2O 仅在初始 SO_2 占比为 10% 时被观测到（即在 N_2-SO_2-10% 和 N_2-CH_4-SO_2-10% 混合物中），这对应于本研究考察的最高浓度。这一结果与先前的分析一致；这些分析证实，在高浓度 SO_2 或 SO_2-S_x 等离子体放电中检测到了 S_2O（Meschi & Myers 1956；Schenk，1937；Schenk & Steudel 1965）。

文献中提出了五种主要途径来解释气相中 S_2O 的形成（Steudel，2003），如下方左列的第一组方程所示。S_2O 可通过涉及一氧化硫及其二聚体 $(SO)_2$ 的歧化反应 (7) 生成，也可通过 $(SO)_2$ 与 S_2 之间的反应 (8)、硫原子与一氧化硫结合（(9) 和 (10)），或最后通过 S_2 的氧化 (11) 生成。这五种反应主要涉及四种中间体：SO、$(SO)_2$, 、S 和 S_2,；它们由 SO_2 解离产生，详见右列的第二组方程。

$$(SO)_2 + SO \rightarrow S_2O + SO_2 \quad (7)$$
$$(SO)_2 + S_2 \rightarrow 2\,S_2O \quad (8)$$
$$SO + S + M \rightarrow S_2O + M \quad (9)$$
$$SO + S_2 \longrightarrow S_2O + S \quad (10)$$
$$S_2 + O \rightarrow S_2O \quad (11)$$

$$SO_2 \longrightarrow SO + O$$
$$SO + SO + M \rightarrow (SO)_2 + M$$
$$SO + O \longrightarrow S + O_2$$
$$SO + SO \rightarrow SO_2 + S$$
$$SO \longrightarrow S + O$$
$$S + S \longrightarrow S_2$$

因此，该机制有助于理解高 SO_2浓度下一氧化硫$_2$ O 的形成效率，因为这一产物完全由 SO_2 解离中间体之间的反应生成。反应（7）至（11）的速率受一氧化硫丰度影响，而一氧化硫丰度与初始 SO_2 百分比通过 SO_2 解离密切相关。

文献中仅有一氧化硫二聚和通过歧化反应形成 S_2O 的动力学速率常数（反应（7））（Herron 与 Huie，1980）。迄今尚未确定其他过程（反应（8）至（11））的动力学速率常数；这些过程被提出用于解释在硫蒸气 S_x 存在下观察到的更高效的 S_2O 气相形成（Schenk 与 Steudel，1965；Steudel，2003）。这些论述凸显了数据的缺乏，也表明缺少描述 SO_2 与其自身解离中间体反应性的基元过程。要评估上述提出的五条途径对 S_2O 形成的相对贡献，需要动力学常数。此外，（SO）$_2$ 汇反应尚不完整，但要恰当地描述这一关键中间体的反应性，完善这些反应是必要的。

因此，这些因素揭示了当前对 SO_2 化学描述中存在的缺失。这些缺失的过程对于在多种系外行星环境中准确呈现硫光化学具有重要意义。

4.2. 已识别含硫产物的可探测性

本部分讨论了先前检测到的不同硫产物是否可能通过其红外波段的光谱特征，被空间望远镜或地基望远镜观测到。本讨论旨在突出每种化合物的特定波段，可针对这些波段识别温和系外行星大气中的含硫

挥发性物种。具体做法是将目标含硫挥发性物种的吸收截面，与被认为与系外行星大气相关的扩展挥发性物质集合（共25种）进行比较（见方法）。这种比较明确了关于大气成分的更精确条件，以便观测所考虑含硫挥发性物种的无歧义特征谱。

4.2.1. 一硫化碳$_2$

在中红外范围内，CS_2 有两个可通过空间望远镜或地基望远镜观测到的基频吸收带：约 6.5 μm 处的 ν_3波段（CS_2 不对称伸缩振动），以及约 4.6 μm 处的 $\nu_1+\nu_3$波段（Agar 等，1962）。

首先关注强度最高的 ν_3 波段，图 11 上图显示，CS_2 的吸收特征可与其他挥发性物质的特征谱区分开来，但富含水蒸气的潮湿大气除外。CS_2 的吸收截面至少比 25 种基准挥发性物质高一个数量级。此外，考虑到詹姆斯·韦布空间望远镜等空间望远镜所用光谱分箱的分辨率较低（通常为 0.1 至 0.5 μm），在这一较宽光谱范围内，CS_2 吸收截面的平均贡献比 H_2O 高两个数量级，比 C_2H_2，NH_3，和 H_2CO 高三个数量级；这四种物种在所考察范围内的吸收截面最强。这些比值表明，要掩盖 ν_3 波段，这后四种物质相对于 CS_2 所需的最低丰度。对于水蒸气而言，其浓度必须达到 CS_2 的百倍，才能压过 CS_2 的吸收。这一观察表明，富含水蒸气的潮湿大气可能会掩盖 CS_2 ν_3 波段。然而，对于另外三种挥发性物质（即 C_2H_6, NH_3, 和 H_2CO），与CS_2相比，其吸收贡献可以合理地忽略不计。为确保这些结论并非仅适用于所选条件（图 11，即 p = 100 毫巴和 T = 250 K），研究还在更大的参数空间内考察了其他（压力、温度）组合（[0.001； 100] 毫巴和 [150； 400] K，见方法和附录 E）。结果与图 11 所示一致：在所有考察条件下，CS_2 的特征谱都显著强于其他挥发性物质。

对于第二个 $\nu_1+\nu_3$ 波段，在这一光谱范围内检测 CS_2 似乎更具挑战性。如图 11 下图所示，The $\nu_1+\nu_3$ 吸收截面比 ν_3 波段低一个至两个数量级。此外，CO、N_2O，或在较小程度上OCS和C_2H_2, 等几种挥发性物质，可能会掩盖CS_2 特征。然而，在不存在这些物种的情况下，$\nu_1+\nu_3$ 波段可用作CS_2的指示。对于以H_2为主的大气，$\nu_1+\nu_3$ 波段可能尤其重要，因为前述含氧物种可能不存在，或至少含量很低。在温暖亚海王星TOI-270 d的詹姆斯·韦布空间望远镜近红外光谱仪光谱中，4.6μm附近观测到的波段被解释为由CS_2 的 $\nu_1+\nu_3$ 波段引起的吸收特征（Felix等，2025；Holmberg与Madhusudhan，2024）。然而，该光谱范围内存在其他吸收物种，表明TOI-270 d的詹姆斯·韦布空间望远镜近红外光谱仪数据存在潜在的退化问题。更具体地说，在这一特定范围内，CO和CS_2的贡献似乎难以区分，从而导致对该光谱存在多种可能解释。使用中红外仪器在更长波长处观测TOI-270 d，或许能够消除这些退化。通过观测CS_2 在约6.5μm处的强ν_3 波段，可以更可靠地确认TOI-270 d大气中存在CS_2 。

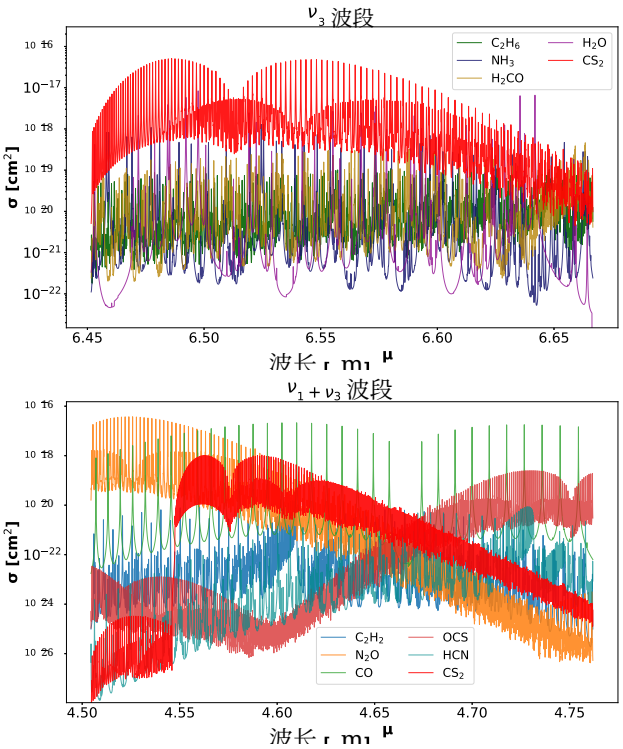


图 11： CS_2 吸收截面与基本 ν_3 CS_2 波段（上图）和 $\nu_1+\nu_3$ CS_2 波段（下图）的光谱区域中最强的挥发性物质吸收截面对比。为清晰起见，仅纳入平均贡献超过 CS_2 平均贡献千分之一的物种。

因此，前述评论强调了CS_2 作为探测以N_2为主的温暖系外行星大气中活跃硫化学的一个很有前景的目标。CS_2,的光谱性质，尤其是其强烈的 ν_3 波段，为利用詹姆斯·韦布空间望远镜的中红外仪器，乃至在未来任务背景下，探测明确无歧义的CS_2 特征提供了真正的机会。

4.2.2. 羰基硫

在中红外，羰基硫有三个主要的基频吸收带，按强度递减顺序排列如下（Bocharov et al. 2008）：约 4.5 μm 处的 ν_3 波段（CO伸缩振动）、约 3.4 μm 处的 $\nu_1+\nu_3$ 波段，以及约 11.7 μm 处的 ν_1 波段（CS伸缩振动）。

ν_3 波段是一个值得关注的目标，可用于揭示温和的 N_2 主导大气中的潜在 OCS 特征谱，前提是不存在大量 CO。如图 12 第一幅图所示，在 ν_3 波段，OCS 截面至少比该光谱范围内吸收能力最强的物种 HC_3N 和 CO 高一个数量级。若考虑整个 ν_3 范围 [4.75;5 μm],内的平均截面，OCS 的贡献分别是 CO 和 HC_3N 的 100 倍和 1000 倍。这两种参数的研究范围内，OCS 与 CO 以及 OCS 与 HC_3N 的截面之比对压力和温度的变化并不敏感（见附录 E）。因此，这些观察表明，与 OCS 相比，HC_3N 引起的吸收可以合理地忽略；同时也凸显出掩盖 OCS ν_3 波段所需的 CO 浓度相当高。

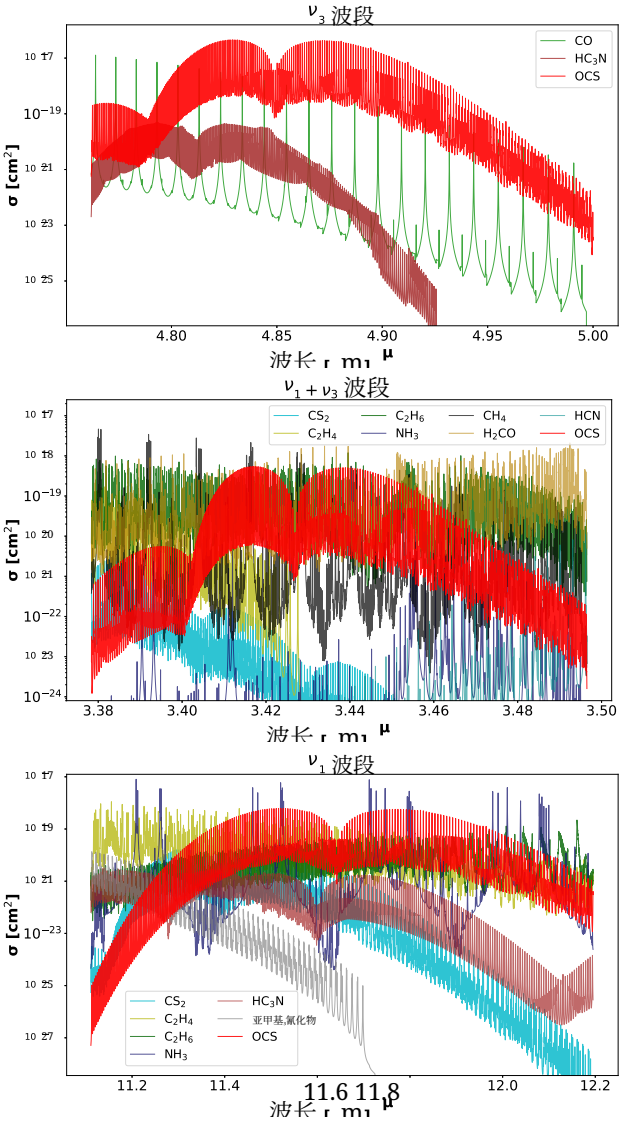


图 12：三个主要吸收波段的 OCS吸收截面，与相应光谱范围内最强的挥发性物质吸收截面对比。与图 11 一样，未显示平均贡献低于千分之一的物种。

利用 $\nu_1 + \nu_3$ 和 ν_1 波段探测 OCS 的条件则更为苛刻。如图 12 第二幅和第三幅图所示，在这两个光谱范围内，许多物种的截面都高于 OCS，其中主要包括 C2烃类（C_2H_6，C_2H_4）、氨和甲烷。因此，要观测到 OCS 的吸收特征谱，这些氢化物种的丰度必须足够低。尽管如此，在这种条件下，从方法学角度来看，$\nu_1 + \nu_3$ 波段仍值得关注：ν_1 波段与$\nu_1 + \nu_3$ 波段在波长上相近，因此可以在同一数据集上使用两个不同的光谱窗口，从而更可靠地探测 OCS。

4.2.3. NHSO

检测到 NHSO，凸显了若干系外行星环境中可能活跃的化学途径。我们的结果首先表明，在富氮的富硫的次生火山大气中，SO 化学可能是这种分子的高效来源。此外，根据此前所述的形成途径，在含有含氮物种、以氢为主的温和大气中，SO 的反应性也可能有利于这种分子的形成。因此，NHSO 似乎是一个值得在以氢或氮为主的温和系外行星大气中搜寻的潜在目标。

在中红外区域，NHSO主要具有四个特征波段，有望通过空间或地基望远镜观测到（Joo & Clouthier 1996）：ν_1 范围为 [7.7;8.3 μm]，与S-O伸缩振动相关；ν_3 范围为 [8.6;9.8 μm]，与N-S伸缩振动相关；ν_4 范围为 [10;11.5 μm]，与H-N-S弯曲振动相关；ν_6 范围为 [11.5;15 μm]，与面外振动相关。

如图13所示，若干挥发性分子的光谱特征与NHSO的特征谱发生重叠，从而使NHSO的一阶无歧义探测变得复杂。

NHSO的 ν_2 波段受到SO_2，N_2O、CH_4，C_2H_2 和C_2H_4的光谱特征遮蔽。将NHSO的特征与SO_2 和N_2O的特征区分开来似乎尤其具有挑战性，因为预计这两种物种都存在于含有NHSO的系外行星大气中。SO_2 是NHSO与NH_3,反应的已知前体，而N_2O则是NHSO的潜在竞争性产物，在N_2 和SO_2存在时能够高效形成。至于CH_4,，这种物种未必会与NHSO共存，但此前已在多个系外行星大气中检测到挥发性物质（Roy et al. 2026；Madhusudhan et al. 2023）。

ν_3 波段主要被两个 NHSO 前体 NH_3 和 SO_2，以及 N_2O 特征所掩盖。如前所述，这三种物种无法与 NHSO 区分。

最后，ν_4 和 ν_6 波段的截面小于 NH_3,以及 N_2 大气中亚甲基 CH_4 化学反应的典型产物，即 HCN、C_2H_4,C_2H_2的截面。

此外，考虑到 NHSO 与前文提及分子之间的丰度可能存在数量级上的差异，关于 NHSO 检测困难的结论甚至可能进一步得到强化。

因此，前述评论先验地排除了利用低光谱分辨率数据检测 NHSO 的可能性，例如 JWST 提供的数据。然而，针对特定 NHSO 跃迁谱线进行高分辨率检测仍然可行，尽管这需要预先对与目标系外行星大气相关的谱线位置和展宽带进行光谱表征。

4.2.4. CH_3SH

CH_3SH 的三个主要吸收带被视为潜在的观测窗口：与 C-H 伸缩振动相关、中心波长约为 3.5 μm 的波段；由 C-H 弯曲振动产生、位于 7 μm 的波段；以及与 C-H 键的面内和面外形变相关、中心波长约为 10 μm 的波段。

下方的图 14 展示了许多可能与所研究的 CH_3SH 吸收带重叠的挥发性化合物。这些目标波段并非 CH_3SH 所独有，其相关截面强度也不足以显著高于其他挥发性物质。因此，要检测到明确无误的 CH_3SH 光谱特征，就必须排除许多挥发性物种的干扰。

约 3.5 μm 处的主要 CH_3SH 波段被多种挥发性物质遮蔽，包括甲烷、C2烃类（C_2H_6 和 C_2H_4）以及 H_2CO。第一个波段（约 3.4 μm）的截面比甲烷和乙烷低一个数量级。只有第二个波段（接近 3.8 μm）表现出

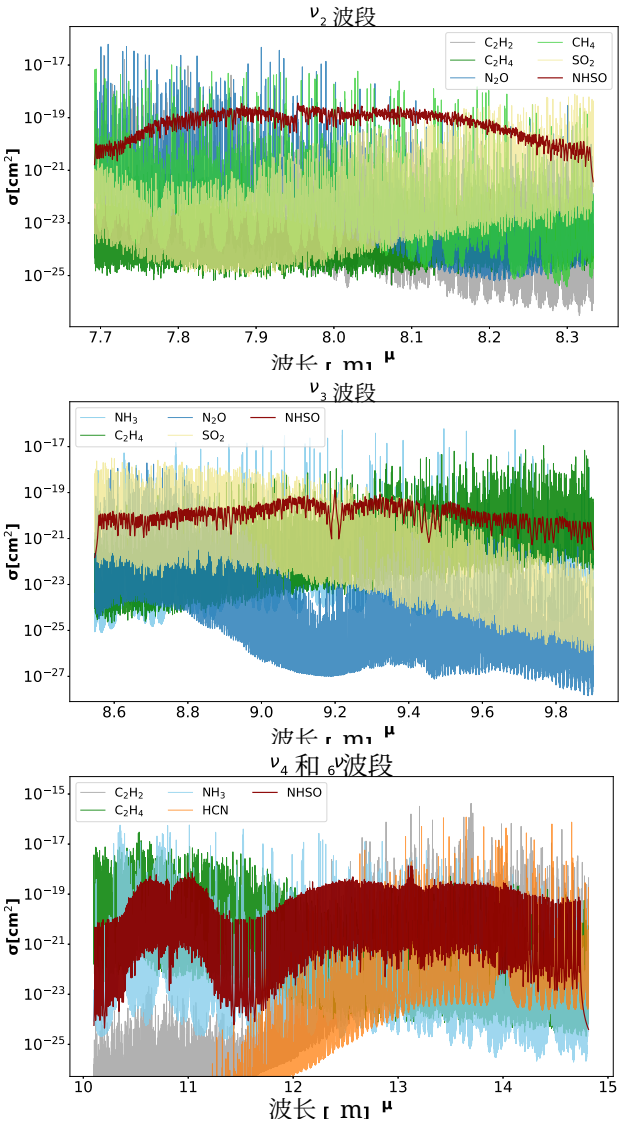


图13： NHSO 吸收截面与四个可观测 NHSO 波段光谱范围内最强挥发性物质吸收截面的比较。

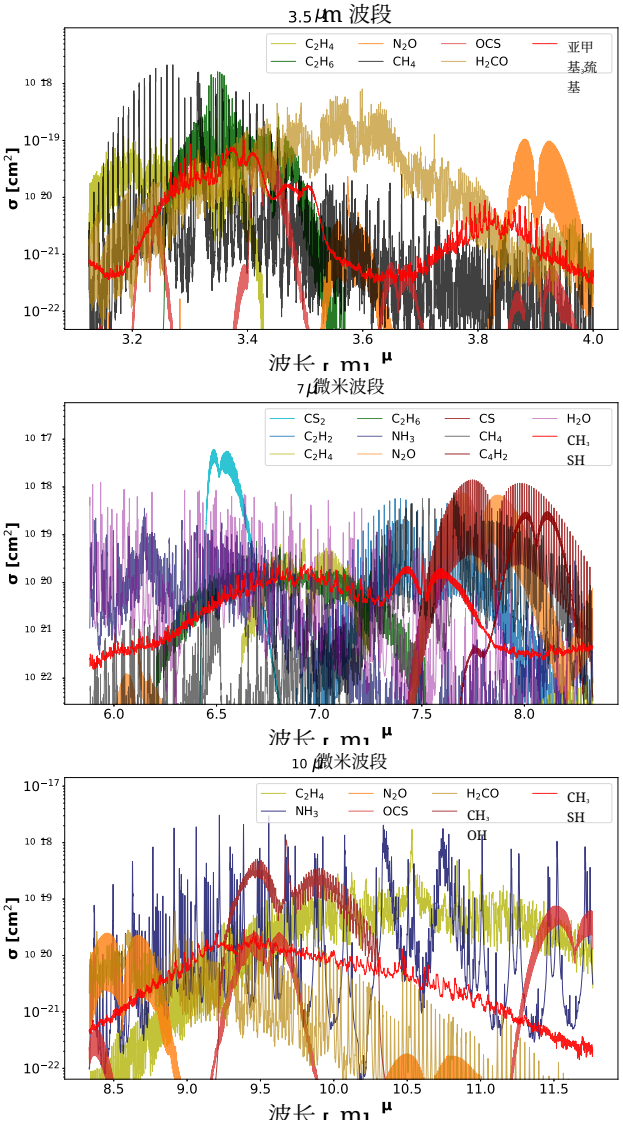


图14： CH_3SH三个主要波段的吸收截面，并与相应光谱范围内吸收最强的挥发性物质的吸收截面进行比较。为清晰起见，仅显示平均贡献超过CH_3SH十分之一的物种。

略高于甲烷的截面，因此似乎是观测 CH_3SH 特征谱时最不具劣势的目标。

另外两个波段同样受到多种物种的掩蔽。C2烃类、含硫挥发物（如 CS_2 和 CS）以及水蒸气的强烈特征谱，显著影响了对 7 微米波段的探测。对于 10 微米波段，只有氨、甲醇和 C_2H_4 在所考察区间内的贡献更强。因此，与另外两个波段相比，该波段与 C2烃类和甲烷特征谱的重叠不那么明显。然而，该波段的绝对强度较低（$<10^{-20}$ cm^2），且光谱宽度较大，这些因素都给其探测带来了重大障碍。

假设 CH_3SH 是通过光化学过程形成的，那么甲烷和碳氢化合物同时存在，会严重限制其主要吸收波段的探测。甲硫醇因此是一种难以通过红外光谱学进行针对性探测的硫光化学产物。

4.2.5. S_2O

由于尚未测得 S_2O 的红外吸收截面，因此无法像此前对羰基硫、CS_2, NHSO 和 CH_3SH 那样严谨地讨论这种分子的可探测性。尽管如此，鉴于其已知的光谱特性，乍看之下，通过红外光谱学遥感探测 S_2O 似乎颇具挑战。

据我们所知，目前只有一项研究对气相 S_2O 的红外光谱进行了表征（Jones 1950），由于发表年代久远，相应数据已无法获取。该研究指出，一个主要在中红外区域可观测到的波段以 8.5 μm 为中心。然而，该光谱范围内也包含 SO_2 的一个主要吸收带（与 S=O 伸缩振动模式相关的 ν_1 波段）。正如我们的结果所示，SO_2 是 S_2O 的前体，而形成 S_2O 需要较高浓度的 SO_2。因此，S_2O 与其光化学前体 SO_2 之间的这种光谱重叠严重影响了

在低分辨率下检测 S_2O。只有更高分辨率的表征才有可能消除这些简并，但这需要在能够代表目标系外行星大气条件的环境下，获取 SO_2 和 S_2O 的高分辨率光谱。

5. 结论

本研究利用等离子体放电，实验探究了温和氮$_2$主导的系外行星大气中硫的气相反应性。研究考察了几种混合物，专门针对氮（N_2）与硫（以 H_2S 或 SO_2 形式存在）之间的耦合，以及涉及氮、硫和碳（CH_4）的更复杂反应性。利用原位质谱法鉴定了这些气相化学过程产生的挥发性物质。

观测到四种含碳和含硫物种：CS_2,OCS、CH_3SH 和 CS。通过对包含这四种有机硫挥发性物质的光谱进行解卷积，定量分析其丰度后发现，在所考察的几乎所有条件下，CS_2 都是这四种物种中的主要产物。此外，还观测到 SO_2 化学特有的产物，例如 H_2S、NHSO 或 S_2O。检测到 NHSO 和 S_2O 突显了此前未曾考虑且尚未得到充分理解的反应路径，而观测到 H_2S 则表明存在高效的 SO_2 还原过程。

基于光化学数据库中的基元反应，为每种挥发性物质提出了形成途径。这些过程构成了一组初步反应，可能有助于建立一个连贯的光化学网络，用以描述温和条件下的硫化学。该网络的构建或将成为未来表征温和系外行星大气的关键。

最后，通过将先前观测到的含硫挥发性产物的中红外光谱特征与其他众多挥发性物质的光谱特征进行比较，探讨了利用凌星光谱学探测这些产物的可能性。根据这一方法，探测 NHSO、S_2O 或 CH_3SH 等若干分子似乎颇具挑战，因为它们的光谱特征与某些前体物种的特征谱存在显著重叠。相比之下，OCS 和 CS_2 是很有希望的目标，有望在低分辨率下被探测到。具体而言，以 6.5μm（CS_2 ν_3 波段）和 4.85μm（OCS ν_3 波段）为中心的范围，是探测这两种物种明确特征谱的最佳光谱窗口。

致谢。本项目获得了欧洲研究理事会（ERC）通过 ERC OxyPlanets 项目提供的资助（拨款协议编号：101053033）。我们感谢 G.Cernogora 教授对 VULCAIN反应器研发所作的贡献。我们还感谢 T.Gautier 向我们提供 MS 解卷积代码。

参考文献

Agar, D., Plyler, E. K., 和 Tidwell, E. D. 1962, J Res Natl Bur Stand A Phys Chem, 66A, 259Banerjee, A., Barstow, J. K., Gressier, A., 等 2024, ApJL, 975, L11Bartusek, L. M., Davis, J. L., 和 Vess, M. F. 2022, 收录于 2022 IEEE 航空航天会议（AERO），01–14Beatty, T. G., Welbanks, L., Schlawin, E., 等 2024, ApJL, 970, L10Black, G. 和 Jusinski, L. E. 1985, J. Chem. Phys., 82, 789Blitz, M. A., Shannon, R. J., Marshall, P., 和 Pilling, M. J. 2010, Z. Phys. Chem, 224, 1009Bocharov, V. N., Burtsev, A. P., Gulidova, O. S., Kolomiˇıtsova, T. D., 和 Shchep- kin, D. N. 2008, Opt. Spectrosc., 105, 242Cable, M. L., Hörst, S. M., Hodyss, R., 等 2012, Chem. Rev., 112, 1882Catling, D. C., Krissansen-Totton, J., Kiang, N. Y., 等 2018, Astrobiology, 18, 709 Cernogora, G., Hochard, L., Touzeau, M., & Ferreira, C. M. 1981, J. Phys. B: Atom. Mol. Phys., 14, 2977 Chatain, A., Morillo-Candas, A. S., Vettier, L., et al. 2023, Plasma Sources Sci. Technol., 32, 035002 Dai, F., Petigura, E., Livingston, J., et al. 2026, arXiv e-prints [arXiv:2606.00974] DeWitt, H. L., Hasenkopf, C. A., Trainer, M. G., et al. 2010, Astrobiology, 10, 773Domagal-Goldman, S. D., Meadows, V. S., Claire, M. W., & Kasting, J. F. 2011, Astrobiology, 11, 419 Ducrot, E., Lagage, P.-O., Min, M., et al. 2025, Nat Astron, 9, 358 Dyrek, A., Min, M., Decin, L., et al. 2024, Nature, 625, 51 Feinberg, L., Ziemer, J., Ansdell, M., et al. 2024, in Space Telescopes and Instru- mentation 2024: Optical, Infrared, and Millimeter Wave, Vol. 13092 (SPIE), 548–559Felix, L., Kitzmann, D., Demory, B.-O., & Mordasini, C. 2025, 《天文学与天体物理学》, 701, A296 Gautier, T., Serigano, J., Bourgalais, J., Hörst, S. M., & Trainer, M. G. 2020, Rapid Commun. Mass Spectrom., 34, e8684 Glarborg, P., Marshall, P., & Troe, J. 2015, J. Phys. Chem. A, 119, 7277 Glauser, A. M., Quanz, S. P., Hansen, J., et al. 2024, in Optical and Infrared Interferometry and Imaging IX, Vol. 13095 (SPIE), 354–374 Gressier, A., Batalha, N. E., Wogan, N., et al. 2025, AJ, 170, 292 Hassani, N., Mousavipour, S. H., & Mohajeri, A. 2020, J. Phys. Chem. A, 124, 6585Hata, T. & Kinumaki, S. 1964年, Nature, 203, 1378 He, C., Hörst, S. M., Lewis, N. K., et al. 2020, Nat Astron, 4, 986 Herron, J. T. & Huie, R. E. 1980, Chem. Phys. Lett., 76, 322 Holmberg, M. & Madhusudhan, N. 2024, 《天文学与天体物理学》, 683, L2 Hughes, K. J., Tomlin, A. S., Dupont, V. A., & Pourkashanian, M. 2002, Faraday Discuss., 119, 337 Humpfer, R., Oser, H., Grotheer, H.-H., & Just, T. 1994, Symp. (Int.) Combust., 25, 721Jones, A. V. 1950, J. Chem. Phys., 18, 1263 Joo, D. & Clouthier, D. J. 1996, J. Chem. Phys., 104, 8852 Joo, D.-L., Harjanto, H., & Clouthier, D. J. 1996, J. Mol. Spectrosc., 178, 78 Kirk, J., Ahrer, E.-M., Claringbold, A. B., et al. 2025, Mon Not R Astron Soc, 537, 3027Loureiro, J. & Ferreira, C. M. 1986, J. Phys. D: Appl. Phys., 19, 17 Madhusudhan, N., Sarkar, S., Constantinou, S., et al. 2023, ApJL, 956, L13 Manion, J. A., Huie, R. E., Levin, R. D., et al. 2015, NIST Chemical Kinetics DatabaseMarcq, E., Mills, F. P., Parkinson, C. D., & Vandaele, A. C. 2018, Space Sci Rev, 214, 10Maurel, A., Turbet, M., Ducrot, E., et al. 2025, 《天文学与天体物理学》, 701, A193 Meschi, D. J. & Myers, R. J. 1956, J. Am. Chem. Soc., 78, 6220 Millar, T. J., Walsh, C., Sande, M. V. d., & Markwick, A. J. 2024, 《天文学与天体物理学》, 682, A109Oppenheimer, C., Scaillet, B., & Martin, R. S. 2011, Rev. Mineral. Geochem, 73, 363Powell, D., Feinstein, A. D., Lee, E. K. H., et al. 2024, Nature, 626, 979 Puskar, L. 2006, J. Mol. Spectrosc. Rauer, H., Aerts, C., Cabrera, J., et al. 2025, Experimental Astronomy, 59, 26 Raulin, F. & Toupance, G. 1975, Orig. Life, 6, 91 Reed, N. W., Browne, E. C., & Tolbert, M. A. 2020, ACS Earth Space Chem., 4, 897Reed, N. W., Shearer, R. L., McGlynn, S. E., et al. 2024, ApJL, 973, L38 Reed, N. W., Wing, B. A., Tolbert, M. A., & Browne, E. C. 2022, Geophys. Res. Lett., 49, e2021GL097032 Roy, P.-A., Benneke, B., Fournier-Tondreau, M., et al. 2026, Nat Astron, 10, 371 Rustamkulov, Z., Sing, D. K., Mukherjee, S., et al. 2023, Nature, 614, 659 Sanz-Novo, M., Rivilla, V. M., Müller, H. S. P., et al. 2024, ApJL, 965, L26 Schenk, P. W. 1937, Z. Anorg. Allg. Chem., 233, 385 Schenk, P. W. & Steudel, R. 1965, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 4, 402 Seager, S., Bains, W., & Hu, R. 2013, ApJ, 777, 95 Sharpe, S. W., Johnson, T. J., Sams, R. L., et al. 2004, Appl. Spectrosc., AS, 58, 1452Steudel, R. 2003, in Elemental Sulfur und Sulfur-Rich Compounds II, ed. R. Steudel (Berlin, Heidelberg: Springer), 203–230 Thode, H. G., Monster, J., & Dunford, H. B. 1961, Geochim. Cosmochim. Acta, 25, 159Tinetti, G., Drossart, P., Eccleston, P., et al. 2018, Experimental Astronomy, 46, 135Triantafillides, A., Beatty, T. G., Nixon, M. C., et al. 2026, arXiv e-prints [arXiv:2604.13168] Tsai, S.-M., Lee, E. K. H., Powell, D., et al. 2023, Nature, 617, 483 Tsai, S.-M., Lyons, J. R., Grosheintz, L., et al. 2017, ApJS, 228, 20 Turner, B. E., Amano, T., & Feldman, P. A. 1990, ApJ, 349, 376 Veillet, R., Venot, O., Sirjean, B., et al. 2026, 《天文学与天体物理学》, 706, A260 Vuitton, V., Moran, S. E., He, C., et al. 2021, Planet. Sci. J., 2, 2 Wakelam, V., Herbst, E., Loison, J.-C., et al. 2012, ApJS, 199, 21 Woon, D. E. & Herbst, E. 2009, ApJS, 185, 273 Yang, J., Nagpal, V., Zhang, M., et al. 2026, ApJL, 1009, L29 Yu-Juan, C., Hai-Tao, Y., Hong-Gang, F., et al. 2003, Chin. J. Chem, 21, 30 Zheng-De, K. & Yi-Kang, P. 2002, Chinese Phys. Lett., 19, 1139 Zieba, S., Kreidberg, L., Ducrot, E., et al. 2023, Nature, 620, 746

附录 A：等离子体放电中的电子分布

电场测量是在一台尺寸与图 A.1 所示 VULCAIN 相同的反应器中进行的。该反应器装有金属探针，用于测量放电正柱中的电压。由于正柱中的电场E 均匀，因此可根据两个金属探针之间的电压 ΔV以及两个探针之间的距离 l = 50 mm 估算：$E = {}^{\Delta}V\,l$。

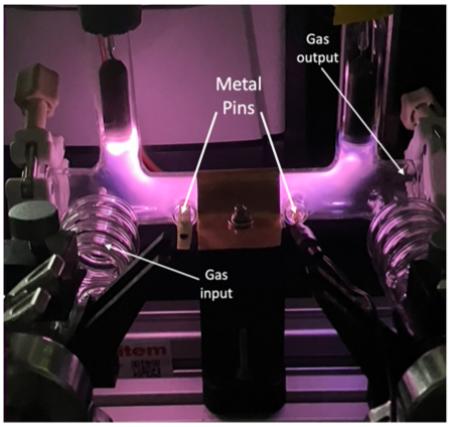


图 A.1： VULCAN 反应器的复制品，具有相同的尺寸（内径、电极间距），专为电场测量而设计。

随后，利用测得的电场值 E 估算E/N 比值，其中N 为中性物种的总密度（单位：cm^{-3}）。根据反应器压力P_r = 1 毫巴和等离子体内部的气体温度T_g = 400 K，利用理想气体定律计算N：$N = P_r k_b \times T_g$。最后，根据先前建模研究中针对类似压力条件（1 毫巴）下纯 N_2 等离子体的理论计算结果，估算了 VULCAIN 放电中的能量分布；这些计算采用了尺寸相近的圆柱形反应器，且E/N 比值为 10^{15} V.cm^2, , 与 VULCAIN 上测得的值相当。该分布以黄色显示于图 A.2 中，并与太阳和 M 型矮星的能量分布进行了比较。

附录B：解卷积验证方法

下图 B.1 展示了解卷积中所考虑的六种初始混合物（等离子体关闭）反演得到的丰度。物种丰度以 N_2, 为参照计算，再乘以 N_2 的混合比，换算为百分比；每种情况下该混合比均为 85.5%。N_2 是解卷积的参照物种，采用此方法无法反演其丰度。这种相对方法也适用于在等离子体放电（等离子体开启）中进行测量的情况，因为相对于初始丰度，N_2 的解离程度非常低。因此，放电中的 N_2 百分比可视为与其初始值相等。以下示例表明，真实值不一定等于分布的最大值（见 N_2-CH_4-H_2S-0.1% 中的 H_2S，或 N_2-CH_4-SO_2-1% 中的 CH_4），但仍落在该分布的 2σ 置信区间内。

解卷积采用以下设置：蒙特卡罗抽样次数为 3×10^5。在这些抽样中，仅选取残差最小的拟合结果中排名前 5% 的结果。

这些分布基于这一受限数据集构建。对于这种蒙特卡洛方法，需要两种不同的输入：物种的碎裂模式和物种的灵敏度及其相关不确定性。以下详细介绍了这些碎裂模式和灵敏度的来源，以及为不确定性选取的数值。

B.1. 碎裂模式

通过将反应物 N_2,CH_4, Ar、SO_2,和 H_2S 通入四极杆质谱仪，对其碎裂模式进行了实验测量。解卷积中考虑的其他物种 CH_3SH、CS_2,OCS 和 CS，其碎裂模式取自 NIST数据库。解卷积中纳入的一些非含硫挥发物的碎裂模式也取自卡西尼号搭载的离子与中性粒子质谱仪（INMS）的校准文件；与 NIST 相比，该文件被认为更可靠。解卷积所采用的相对误差根据碎裂模式来源或获取方法的可靠性进行选择。对于反应物，相对误差根据实验观测到的四极杆质谱仪碎裂模式变化估算得出。因此，相对误差如下：N_2, CH_4, 和氩为 15%；H_2S 和 SO_2为 25%。对于产物，无法直接估算 NIST 和 INMS 碎裂模式的误差。在介绍蒙特卡罗解卷积法的参考研究中，NIST 碎裂模式采用了 30% 的相对误差（Gautier等（2020））。在本研究中，鉴于解卷积所考虑的物种，尤其是含硫物种，相较于 Gautier 文章中的物种更为少见且参考资料较少，我们有意为 NIST 物种选取了 50% 的较高相对误差，为 INMS 物种选取了 40% 的相对误差。

B.2. 灵敏度

灵敏度是用于将测得的某一物种的总强度转换为其对应丰度的因子。它们主要依赖于70电子伏特下的总电离截面，该截面取自NIST数据库。为计入NIST电离截面和传输校正中的误差，需要对灵敏度施加不确定度。对于反应物，假定相对误差为30%；而对于含硫产物，则取更高的50%。含硫产物采用更高误差值，是因为其质量较大，因而对传输校正尤其敏感。这样的取值可确保含硫产物丰度具有足够宽的分布，从而能够确定数量级，而非精确估计不同混合比。

附录C：噪声与传输校正

在解卷积之前，通过对与放电中形成的产物相关的每个碎片的归一化ON和OFF强度进行相减，来去除噪声贡献。该校正无法应用于反应物碎片，因为在这种特定情况下，归一化OFF强度并不能代表噪声水平。不过，与反应物相关的信号被认为显著高于噪声水平，因此无需进行噪声校正。

随后，使用透射因子对强度进行校正，该因子描述了高质荷比下的信号损失。由于含硫物种属于重质挥发物，这项校正对于

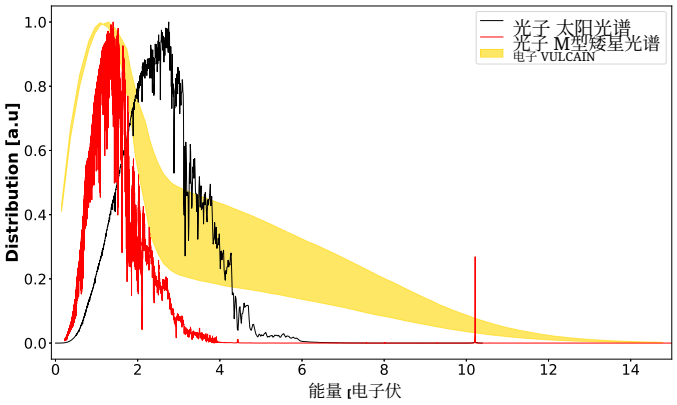


图 A.2. 与 Vulcain 电子分布相比的归一化太阳光谱和红矮星 GJ-436 光谱。Vulcan 分布的包络由 (Loureiro 等，1986) 给出的两种分布组成，这两种分布是针对 N_2 分子的两种不同振动温度计算得出的：T_{vib} = 4000 K 形成下包络，T_{vib} = 6000K 形成上包络。

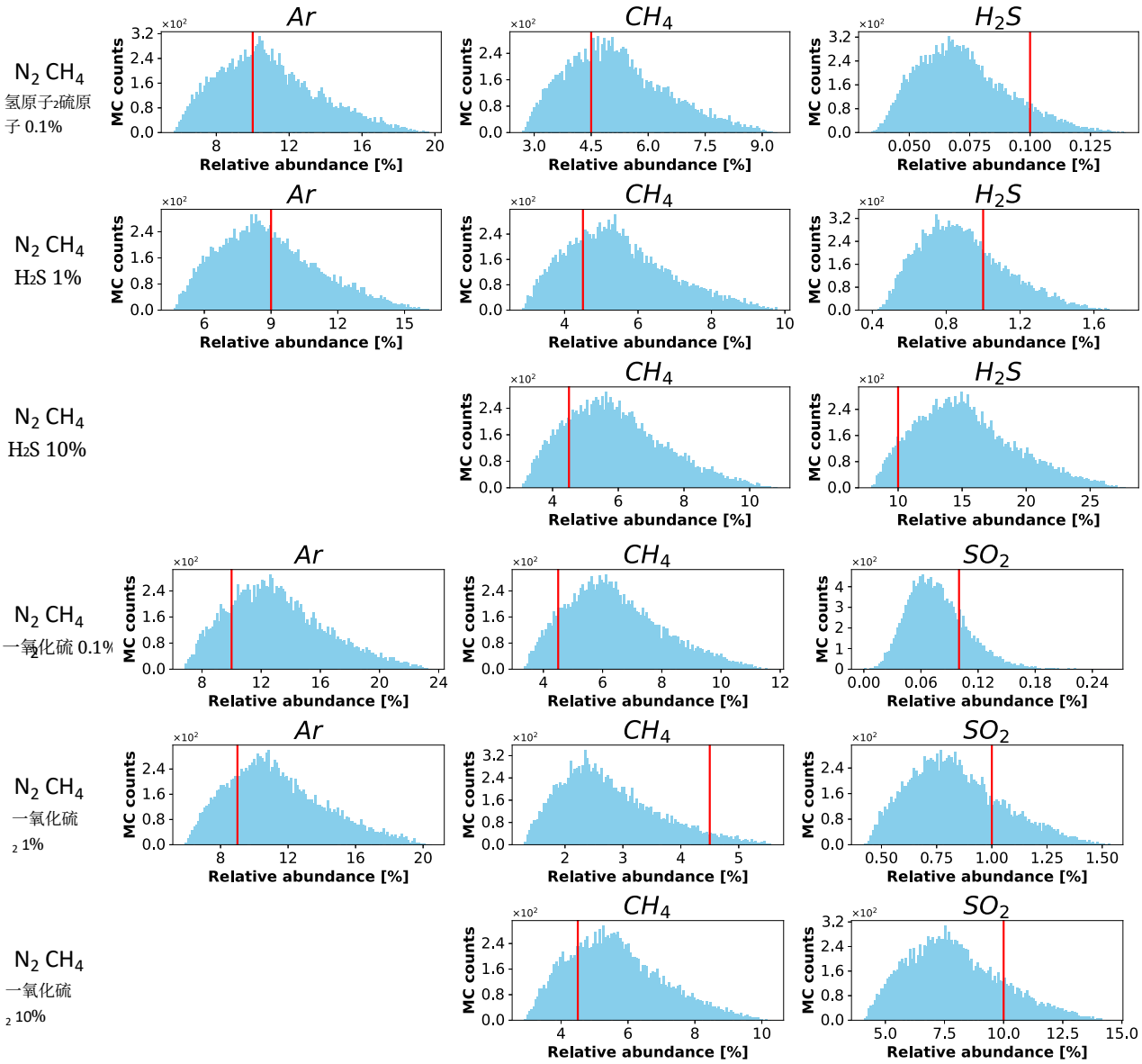


图 B.1: 通过解卷积得到的反应物丰度分布，与红线表示的真实值进行比较。

准确估算其丰度、避免因四极杆中的信号损失而低估至关重要。这条透射曲线

已使用由稀有气体氦、100氖、氩、氙和氪按以下比例组成的校准瓶测定：75%、15%、5%、

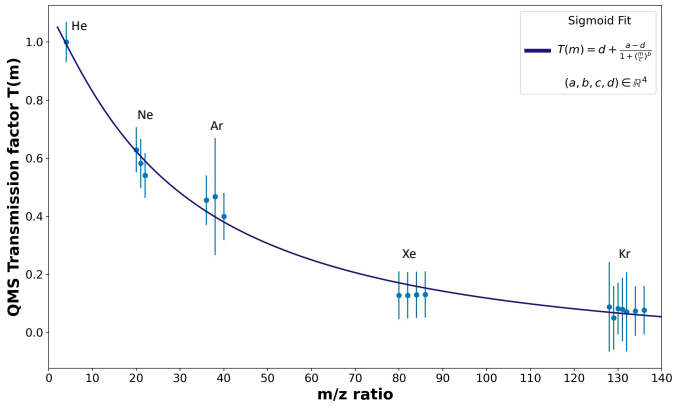


图 C.1： 使用经过校准的稀有气体混合物（氦、氖、氩、氪和氙）测得的四极杆透射响应曲线随质量的变化。

3% 和 2%。对于质量为m的每种气体的每种同位素，传输因子定义为实际丰度与根据质量m 处测得的强度及相应灵敏度所反演出的丰度之比。下方的图 C.1 给出了用于描述强度损失随质量变化的 sigmoid 曲线。

附录D：解卷积数据库和解卷积质谱

本附录详细说明了用于解卷积质谱数据的物种选择，并展示所得质谱。对于每种混合物，我们根据实验观测到的碎片建立数据库，具体见表 D.1 和 D.2。

对于 N_2-CH_4-SO_2 混合物，氧的存在显著增加了归属的可能性，因为碳、氢原子、氮和氧的组合会产生许多潜在的挥发性产物。在观测到的碎片中，有几种很可能源自含氧物种与烃类或腈类的共同贡献。仅凭质谱法，很难区分这些不同物种的贡献[20]，因为它们的碎片存在重叠。尤其是，m/z 44 处的碎片在 CS_2 和 OCS 的碎裂模式中占有重要地位，很可能同时来自 CO_2 和 C_3H_8。在这种情况下，数据库中纳入的物种可能会先验影响 OCS 和 CS_2的反演丰度。

因此，对于 N_2-CH_4-SO_2 混合物，我们考虑了四个与观测到的碎片相符的不同数据库，详见表 D.3。我们构建了两个最简数据库，仅包含反应物、含硫产物以及 CO_2 （数据库 n°2）或 C_3H_8 （数据库 n°3），以检验对 m/z 44 有贡献的物种性质的影响[130]。此外，我们还测试了两个扩展数据库（ n°1 和 n°4 ），其中包含所有可能参与观测到的碎片的物种，以探究物种在 m/z 44 处的综合贡献，以及其他碎片（如 m/z 17、29 或 50-55）对解卷积的影响。所有这些数据库对含硫产物丰度的计算结果都相近，例如已报告的结果 9，这表明在本案例中，解卷积在很大程度上不受某些碎片处所涉及物种性质的影响。结果对这些因素不太敏感，可能是因为[140]在测试的四个数据库中，含硫产物的主要碎片（OCS 的 m/z 60 和 CS_2 的 m/z 76）均不存在竞争物种。这一缺失可由以下事实解释：未检测到这些碎片在 N_2-CH_4, 和 CH_4 参考混合物中，证实在这些质量数处不存在来自不含硫挥发性物质的显著贡献。

对于 N_2-CH_4-H_2S 混合物，在不存在氧的情况下，可能产物的组合更加有限。因此，本例中每种混合物仅考虑一个数据库，并根据表 D.2 中观察到的碎片构建。图 D.1 比较了解卷积光谱与实验光谱；对于 N_2-CH_4-SO_2,，此解卷积是在数据库 n°1 的情况下进行的。

附录 E：压力和温度对 CS_2/OCS ν_3 波段可探测性的影响

（压力、温度）空间按如下方式离散化。在 $[150, 400]$ K 范围内考虑 26 个不同的温度值，相邻温度之间的增量为 10 K。对于压力，在 10^{-3} 至 100 毫巴之间，每个数量级考虑 4 个值。因此，该（P，T）空间划分总共包含 546 个组合（26×21）。

为研究在 OCS 和 CS_2 ν_3 波段范围内所识别出的吸收最强物种相关波段随温度和压力的演化，我们定义以下比值 r_i，对于物种 i，表示为：

$$r_i(T,P) = \frac{\int_{\nu_3} \sigma_i(\nu,T,P)\, d\nu}{\int_{\nu_3} \sigma_{ref}(\nu,T,P)\, d\nu}$$

其中，σ_{ref} 为参考物种 OCS 或 CS_2,σ_i 的截面，物种 i的截面为。该量表示物种 i 在参考物种吸收带范围内的平均截面与参考物种（CS_2 或 OCS）在同一区间内的平均截面之比。图 E.1 展示了在三维空间中该比值随压力和温度的变化。

下方的图 E.1 表明，对于 CS_2 ν_3 波段光谱范围内的四种主要吸收物种 H_2O、NH_3, C_2H_6 和 H_2CO，无论压力和温度取何值，它们在同一区间内的平均截面始终比 CS_2 的平均截面低几个数量级。平均截面之比的数量级与图 11 中温度为 250 K、压力为 100 毫巴时的情况相近。这表明，图 11 中强调的结果并非所选（P，T）条件所特有，并且可以扩展到此处所考察的整个（P，T）空间。

对于 OCS 截面与 CO 及 HC_3N 截面的比较，也可以得出相同结论。图 E.1 第三列的两个[19]面板显示，在 OCS ν_3 光谱范围内，HC_3N 和 CO 的贡献比 OCS 截面低几个数量级，与图 12 第一个面板的情况相同。

表 D.1： N_2-CH_4-SO_2 混合物的观测到的碎片及可能的贡献者

N_2-亚甲基$_4$-一氧化硫$_2$-0.1%		氮$_2$-亚甲基$_4$-一氧化硫$_2$-1%		N_2-亚甲基$_4$-一氧化硫$_2$-10%	
观测到的碎片	可能的贡献物种	观测到的碎片	可能的贡献物种	观测到的碎片	可能的贡献物种
17	NH_3	17	NH_3	17	NH_3
24-27	氰化氢，C_2H_2, C_2N_2, HC_3N	24-27	氰化氢，C_2H_2, HC_3N	18	H_2O
29	亚甲基$_2$O，C_3H_8	33-36	H_2S	26-27	氰化氢，碳$_2$氢原子$_2$, 碳$_2$氮$_2$, 氢原子碳$_3$氮
33-35	H_2S	37-39	碳$_3$氢原子$_8$, 氢原子碳$_3$氮，亚甲基$_3$氰	29	亚甲基$_2$氧原子，碳$_3$氢原子$_8$
37-39	碳$_3$氢原子$_8$, 碳$_4$氢原子$_6$, 氢原子碳$_3$氮，亚甲基$_3$氰	41-42	碳$_3$氢原子$_8$, 亚甲基$_3$氰	30	亚甲基$_2$氧原子，一氧化氮，一氧化氮$_2$
41-42	碳$_3$氢原子$_8$, 亚甲基$_3$氰	44	一氧化碳$_2$, 碳$_3$氢原子$_8$, 一硫化碳$_2$	33-36	H_2S
44	一氧化碳$_2$, 碳$_3$氢原子$_8$, 一硫化碳$_2$	47	亚甲基$_3$巯基	37-39	碳$_3$氢原子$_8$, 氢原子碳$_3$氮, 亚甲基$_3$氰基
50-55	HC_3N，C_2N_2, C_4H_6, C_3H_5N	51-53	HC_3N，C_2N_2	41-42	碳$_3$氢原子$_8$, 亚甲基$_3$氰化氮
76	CS_2	60	OCS	44	一氧化碳$_2$, 碳$_3$氢原子$_8$, 一硫化碳$_2$
		76, 78	CS_2	46	一氧化氮$_2$, 一氧化碳$_2$, 亚甲基$_3$巯基
				47	亚甲基$_3$巯基
				51–52	氰化氢$_3$，氰基$_2$
				60, 62	OCS
				76, 78	CS_2

表 D.2: 氮$_2$-亚甲基$_4$-氢原子$_2$硫原子混合物的观测到的碎片和可能的贡献者

N_2-亚甲基$_4$-氢原子$_2$硫原子-0.1%		氮$_2$-亚甲基$_4$-氢原子$_2$硫原子-1%		氮$_2$-亚甲基$_4$-氢原子$_2$硫原子-10%	
观测到的碎片	可能的贡献物种	观测到的碎片	可能的贡献物种	观测到的碎片	可能的贡献物种
24-27	氰化氢，碳$_2$氢原子$_2$, 碳$_2$氮$_2$, 氢原子碳$_3$氮	24-27	氰化氢，碳$_2$氢原子$_2$, 碳$_2$氮$_2$, 氢原子碳$_3$氮	17	NH_3
29	C_3H_8	29	C_3H_8	24-27	氰化氢，碳$_2$氢原子$_2$, 碳$_2$氮$_2$, 氢原子碳$_3$氮
38, 39	亚甲基$_3$氰，碳$_3$氢原子$_8$, 氢原子碳$_3$氮，碳$_4$氢原子$_6$	38, 39	亚甲基$_3$氰，碳$_3$氢原子$_8$, 氢原子碳$_3$氮	29	C_3H_8
41, 42	亚甲基$_3$氰，碳$_3$氢原子$_8$	41	亚甲基$_3$氰化氢，碳$_3$氢$_8$	38, 39	亚甲基$_3$氰化氢，碳$_3$氢$_8$, 氢化碳$_3$氮
44	碳$_3$氢$_8$, 一硫化碳，一硫化碳$_2$	44	碳$_3$氢$_8$, 一硫化碳，一硫化碳$_2$	41	亚甲基$_3$氰化氢，碳$_3$氢$_8$
50-54	氢原子碳$_3$氮，碳$_2$氮$_2$, 碳$_4$氢原子$_6$	51-53	氢原子碳$_3$氮，碳$_2$氮$_2$	44	碳$_3$氢原子$_8$, 一硫化碳，一硫化碳$_2$
76	CS_2	76, 78	CS_2	45, 46	碳$_3$氢原子$_8$, 亚甲基$_3$巯基
				47	亚甲基$_3$巯基
				51-53	HC_3N，C_2N_2
				76, 78	CS_2

表 D.3： N_2-亚甲基$_4$-一氧化硫$_2$ 混合物所测试的不同数据库的合成。

混合物	数据库第 1 号	数据库第 2 号	数据库第3号	数据库第4号
氮$_2$-亚甲基$_4$-一氧化硫$_2$-0.1%	N_2，CH_4，Ar，SO_2，氢原子$_2$硫原子、亚氨基$_3$，碳$_2$氢$_2$,氢原子氰化氢、碳$_3$氢$_8$,氢原子碳$_3$氮、碳$_2$氮$_2$, 碳$_4$氢$_6$, 一硫化碳$_2$, 碳$_3$氢$_5$氮	氮$_2$,亚甲基$_4$, 氨，一氧化硫$_2$, 氢原子$_2$硫原子，一氧化碳$_2$, 一硫化碳$_2$	氮$_2$，亚甲基$_4$，氨，一氧化硫$_2$，氢原子$_2$硫原子，碳$_2$氢原子$_2$，氰化氢，碳$_3$氢原子$_8$, 一硫化碳$_2$	N_2，CH_4，Ar，SO_2，氢原子$_2$硫原子，亚氨基$_3$，碳$_2$氢原子$_2$，氰化氢，氢原子$_2$一氧化碳，一氧化氮，碳$_3$氢原子$_8$，一氧化碳$_2$, 亚甲基$_3$氰化物，氢原子碳$_3$氮，碳$_2$氮$_2$,碳$_4$氢原子$_6$，一硫化碳$_2$, 碳$_3$氢原子$_5$氮
氮$_2$-亚甲基$_4$-一氧化硫$_2$-1%	氮$_2$，亚甲基$_4$，Ar，SO_2，氢原子$_2$硫原子、亚氨基$_3$，碳$_2$氢原子$_2$, 氢原子氰化氢、亚甲基$_3$氰化氢、亚甲基$_2$氧原子、一氧化碳$_2$，氢原子碳$_3$氮、碳$_2$氮$_2$, 亚甲基$_3$巯基、羰基硫、一硫化碳$_2$	氮$_2$,亚甲基$_4$, 氨，一氧化硫$_2$, 氢原子$_2$硫原子，一氧化碳$_2$, 羰基硫，亚甲基$_3$巯基，一硫化碳$_2$	氮$_2$，亚甲基$_4$，氨，一氧化硫$_2$，氢原子$_2$硫原子，碳$_2$氢原子$_2$，氰化氢，碳$_3$氢原子$_8$, 亚甲基$_3$巯基，羰基硫，一硫化碳$_2$	氮$_2$，亚甲基$_4$，Ar，SO_2，氢原子$_2$硫原子，亚氨基$_3$，碳$_2$氢原子$_2$，氰化氢、一氧化氮、碳$_3$氢原子$_8$, 亚甲基$_3$氰基，亚甲基$_2$氧原子，CO_2，氢原子碳$_3$氮，碳$_2$氮$_2$，亚甲基$_3$巯基、羰基硫、一硫化碳$_2$
氮$_2$-亚甲基$_4$-一氧化硫$_2$-10%	氮$_2$，亚甲基$_4$，一氧化硫$_2$，氢原子$_2$硫原子，亚氨基$_3$，氢原子$_2$氧原子，碳$_2$氢原子$_2$，氢原子氰化氢，亚甲基$_2$氧原子，一氧化氮，一氧化碳$_2$，一氧化氮$_2$, 亚甲基$_3$巯基，羰基硫，一硫化碳$_2$	氮$_2$，亚甲基$_4$，一氧化硫$_2$，氢原子$_2$硫原子，一氧化碳$_2$，羰基硫，亚甲基$_3$巯基，一硫化碳$_2$	氮$_2$，亚甲基$_4$，一氧化硫$_2$，氢原子$_2$硫原子，碳$_2$氢原子$_2$，氢原子氰化氢，碳$_3$氢原子$_8$, 亚甲基$_3$巯基，羰基硫，碳硫原子$_2$	N_2，亚甲基$_4$，一氧化硫$_2$，氢原子$_2$硫原子，亚氨基$_3$，氢原子$_2$氧原子，碳$_2$氢原子$_2$，氰化氢，亚甲基$_2$氧原子，一氧化氮，碳$_3$氢原子$_8$，一氧化碳$_2$, 一氧化氮$_2$, 亚甲基$_3$巯基，羰基硫，一硫化碳$_2$

附录 F：完整质谱数据集

本研究所考察的主要混合物的质谱如下图 F.1 所示。在 H_2S 混合物（右列）中观察到的 m/z 64 和 48 处的 SO_2 特征谱，不太可能是由反应器内的污染源所致，更可能源于电离源中 S_x 的副反应。反应器空白中没有检测到如此强的 SO_2 信号（见第 2.2.1 节），而且用氧等含氧挥发物冲洗电离源后检测到了强烈的 SO_2 信号，这也印证了这一解释，并表明电离室中发生了 S_x 后氧化反应。等离子体点火后观察到的 SO_2 信号减弱，因而可以解释为：放电使 H_2S 解离，从而限制了电离源中 S_x的形成，进而抑制后续的 S_x 副反应。

附录 G：$_2$光化学数据库中的硫挥发物形成途径

表 G.1 详细列出了从三个不同的反应数据库 KIDA、UMIST 和 NIST，以及光化学模型 VULCAN 中获取的、涉及 CS_2,OCS、CH_3SH 和 H_2S 形成的中性过程和离子过程。对于 OCS 和 H_2S，所示路径以 CH_4 和 SO_2 作为初始反应物。对于在 N_2-CH_4-SO_2 和 N_2-CH_4-H_2S 混合物中均有观测到的 CS_2 和 CH_3SH，这两种情况分别以 CH_4 和 SO_2，或 CH_4 和 H_2S 作为初始反应物。

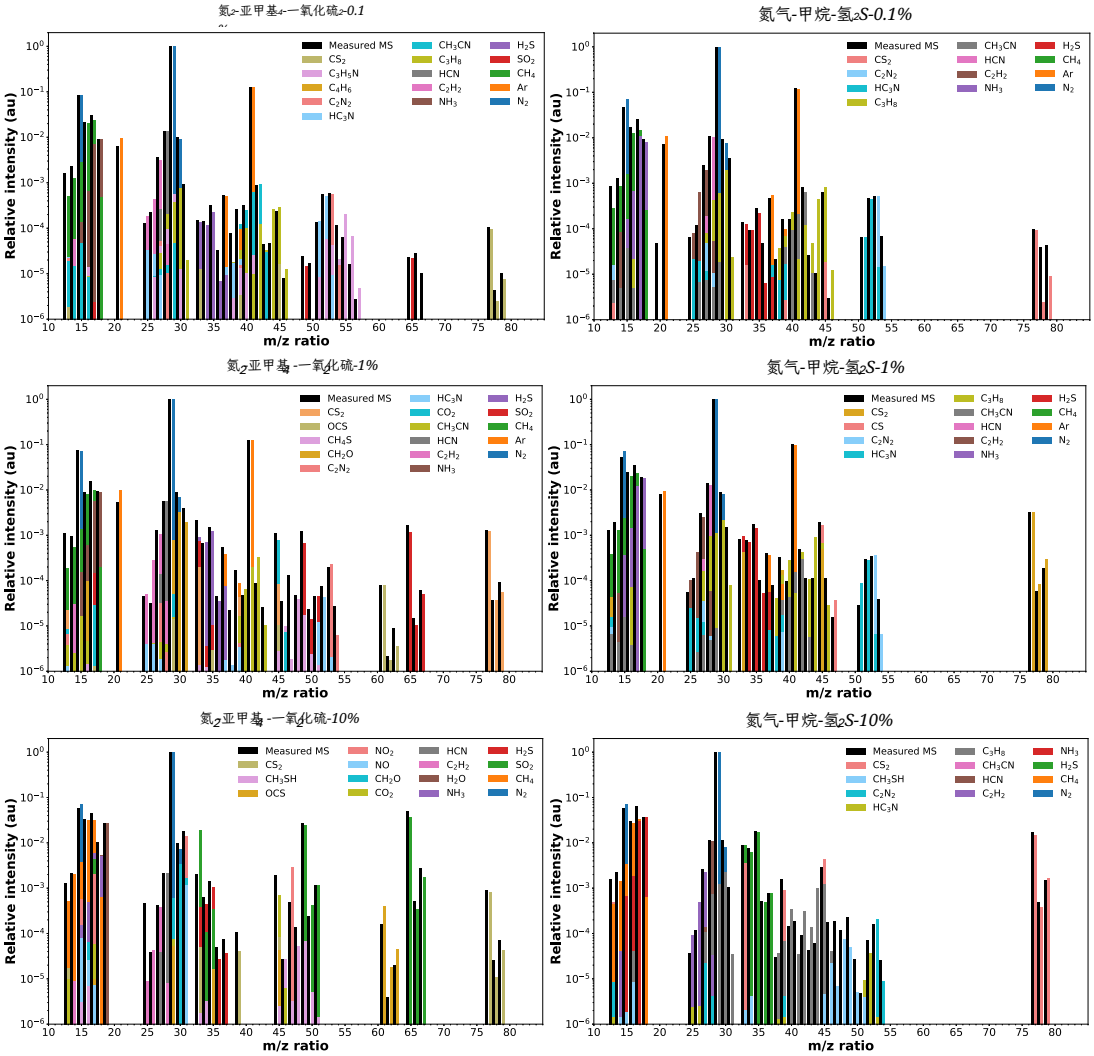


图 D.1： N_2-CH_4-SO_2 和 N_2-CH_4-H_2S 混合物中，经校正的实验透射光谱与噪声（黑色）和通过解卷积（最小残差）获得的合成光谱的比较，并显示各物种的表观贡献（不同颜色）。

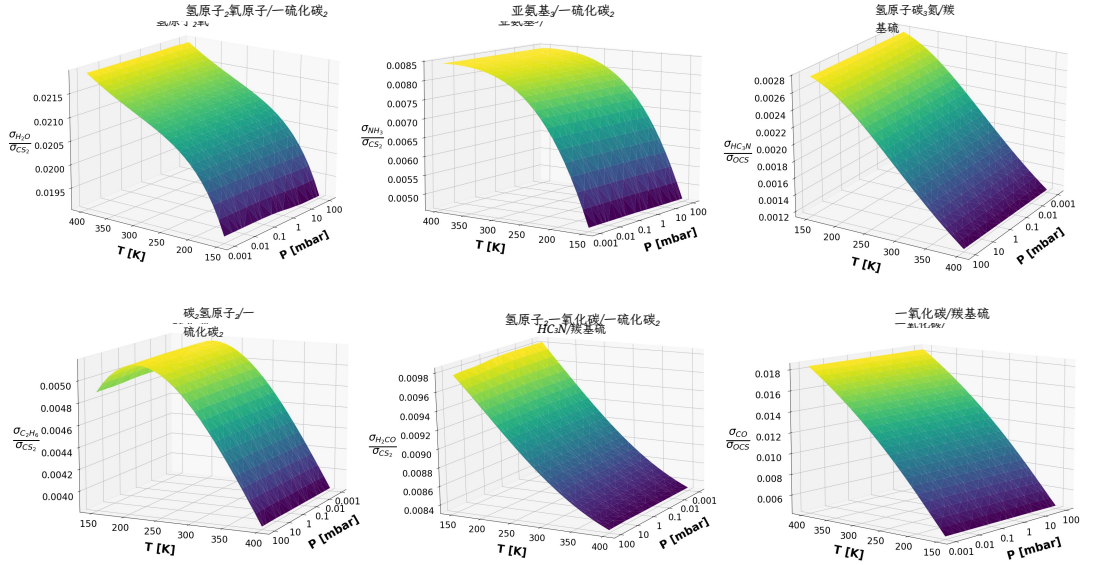


图 E.1： 主要吸收性挥发物在 CS_2 ν_3 波段光谱范围内的平均截面与 CS_2 平均截面的比值随压力和温度的变化。第三列展示了 OCS ν_3 波段的对应图。

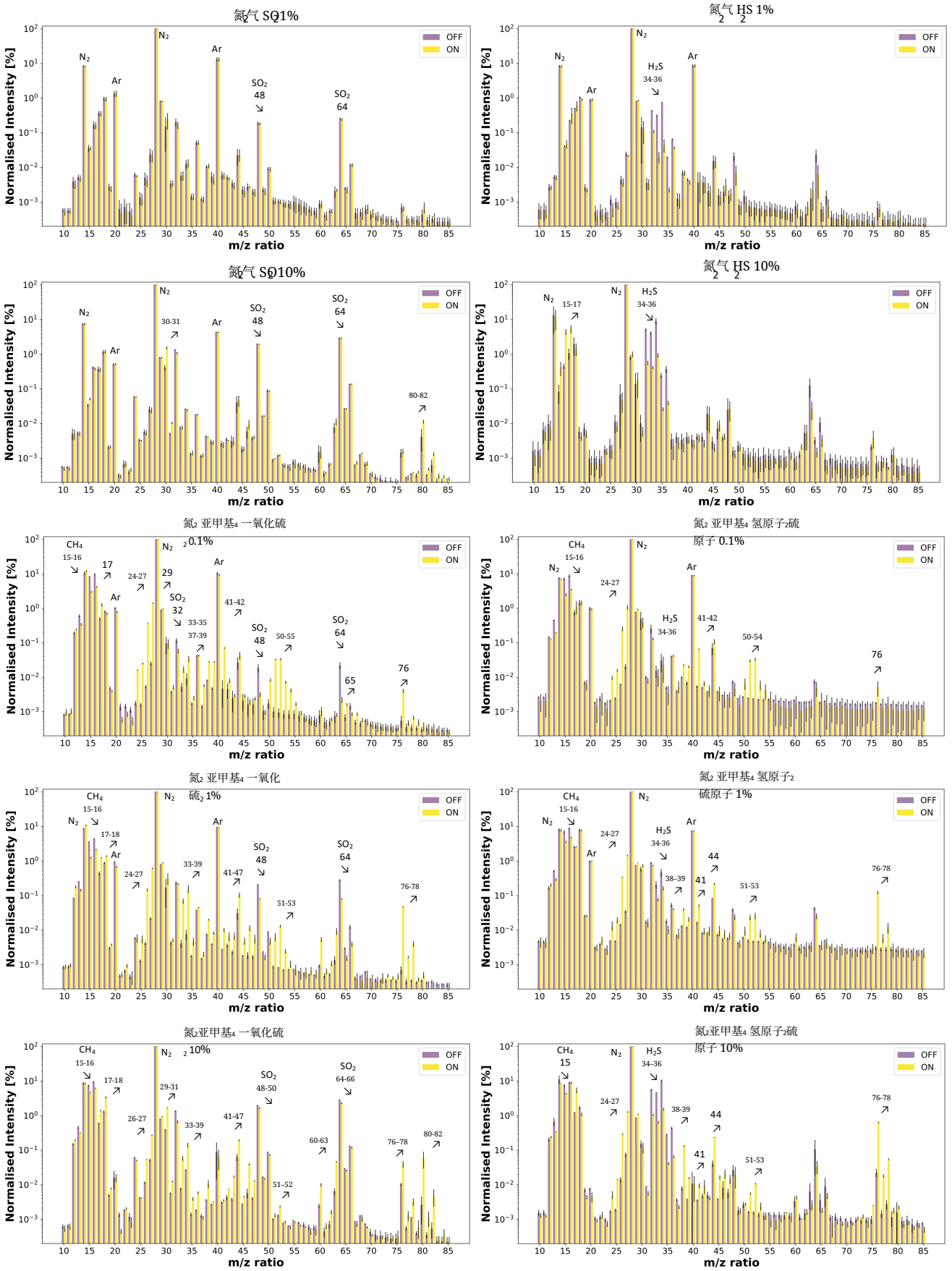


图 F.1： 本研究所考察的不同主要混合物的归一化质谱，未进行额外的透射和噪声校正（见表1）。

表 G.1： 一硫化碳$_2$, 亚甲基$_3$巯基、羰基硫和氢$_2$硫原子的形成途径

CS_2

中性反应途径 由氢$_2$硫原子和亚甲基$_4$形成	中性反应途径 由一氧化硫$_2$ 和亚甲基$_4$形成
亚甲基$_4$ ⟶ 亚甲基$_3$ +氢原子	亚甲基$_4$ ⟶ 亚甲基$_3$ +氢原子
亚甲基$_4$ ⟶ 亚甲基$_2$ + 2氢原子	亚甲基$_4$ ⟶ 亚甲基$_2$ + 2氢原子
亚甲基$_2$ + 氢原子 → 亚甲基 +氢原子$_2$	亚甲基$_2$ + 氢原子 → 亚甲基 + 氢原子$_2$
氢原子$_2$硫原子 +氢原子 → 巯基 + 氢原子$_2$	亚甲基 + 氢原子 → 碳 + 氢原子$_2$
氢原子$_2$硫原子 ⟶ 巯基 +氢原子	一氧化硫$_2$ ⟶ 一氧化硫 +氧原子
巯基 + 氢原子 → 硫原子 +氢原子$_2$	一氧化硫 +氧原子 → 硫原子 + 氧原子$_2$
亚甲基$_3$ + 硫原子 → 亚甲基$_2$硫原子 +氢原子	一氧化硫 +一氧化硫 → 一氧化硫$_2$ +硫原子
亚甲基$_2$ + 硫原子 → 硫化氢碳基 +氢原子	一氧化硫 ⟶ 硫原子 +氧原子
亚甲基$_2$硫原子 + 氢原子 → 硫化氢碳基 + 氢原子$_2$	亚甲基$_3$ +硫原子 → 亚甲基$_2$硫原子 +氢原子
硫化氢碳基 + 巯基 → 一硫化碳 +氢原子$_2$硫原子	亚甲基$_2$ +硫原子 → 硫化氢碳基 +氢原子
亚甲基 + 硫原子 → 一硫化碳 +氢原子	亚甲基$_2$硫原子 +氢原子 → 硫化氢碳基 +氢原子$_2$
硫化氢碳基 + 氢原子 → 一硫化碳 +氢原子$_2$	硫化氢碳基 +氢原子 → 一硫化碳 +氢原子$_2$
硫化氢碳基 +硫原子 → 一硫化碳$_2$ +氢原子	亚甲基 + 氧原子 → 一氧化碳 + 氢原子
一硫化碳 + 巯基 → 一硫化碳$_2$ +氢原子	碳 + 一氧化硫 → 一硫化碳 + 氧原子
一硫化碳 + 硫原子 + 第三体 → 一硫化碳$_2$ +第三体 (1)	亚甲基$_2$ + 氧原子 → 一氧化碳 + 2氢原子
	亚甲基 + 氧原子 → 一氧化碳 + 氢原子
	一硫化碳 + 一氧化硫 → 羰基硫 +硫原子
	硫原子 +一氧化碳 + 第三体 → 羰基硫 + 第三体
	硫化氢碳基 +硫原子 → 一硫化碳$_2$ +氢原子
	一硫化碳 + 硫原子 + 第三体 → 一硫化碳$_2$ + 第三体 (1)
	羰基硫 +一硫化碳 → 一硫化碳$_2$ +一氧化碳 (2)

亚甲基$_3$巯基

中性反应途径 来自氢原子$_2$硫原子和亚甲基$_4$	中性反应途径 来自一氧化硫$_2$ 和亚甲基$_4$
亚甲基$_4$ ⟶ 亚甲基$_3$ +氢原子	亚甲基$_4$ ⟶ 亚甲基$_3$ +氢原子
亚甲基$_4$ ⟶ 亚甲基$_2$ + 2氢原子	亚甲基$_4$ ⟶ 亚甲基$_2$ + 2氢原子
亚甲基$_2$ + 亚甲基$_4$ → 2亚甲基$_3$	亚甲基$_2$ + 亚甲基$_4$ → 2亚甲基$_3$
氢原子$_2$硫原子 +氢原子 → 巯基 + 氢原子$_2$	氢原子 + 氢原子 ⟶ 氢原子$_2$
氢原子$_2$硫原子 ⟶ 巯基 + 氢原子	一氧化硫$_2$ ⟶ 一氧化硫 +氧原子
亚甲基$_3$ +巯基 + 第三体 → 亚甲基$_3$巯基 +第三体 (3)	一氧化硫 +氧原子 → 硫原子 + 氧原子$_2$
	一氧化硫 +一氧化硫 → 一氧化硫$_2$ +硫原子
	一氧化硫 ⟶ 硫原子 +氧原子
	硫原子 + 氢原子$_2$ → 巯基 + 氢原子
	硫原子 +氢原子 +第三体 → 巯基 +第三体
	亚甲基$_3$ + 巯基 + 第三体 → 亚甲基$_3$巯基 + 第三体 (3)

OCS

中性反应途径 来自一氧化硫$_2$ 和亚甲基$_4$	离子反应路径 来自 SO_2 和亚甲基$_4$
亚甲基$_4$ ⟶ 亚甲基$_2$ + 2氢原子	氮$_2$ ⟶ 氮$_2^+$ +e^-
亚甲基$_4$ ⟶ 亚甲基$_3$ +氢原子	氮$_2^+$ + 亚甲基$_4$ → 氮$_2$ +亚甲基$_4^+$
氢原子 + 氢原子 → 氢原子$_2$	亚甲基$_4$ ⟶ 亚甲基$_4^+$ +e^-
亚甲基$_2$ + 氢原子 → 亚甲基 + 氢原子$_2$	亚甲基$_4$ ⟶ 亚甲基$_3$ +氢原子
亚甲基 +氢原子 → 碳 +氢原子$_2$	氢原子 ⟶ 氢原子$^+$ +e^-
一氧化硫$_2$ ⟶ 一氧化硫 +氧原子	一氧化硫$_2$ ⟶ 一氧化硫 +氧原子
一氧化硫 + 氧原子 → 硫原子 +氧原子$_2$	亚甲基$_4^+$ + 氢原子 → 亚甲基$_3^+$ +氢原子$_2$
一氧化硫 + 一氧化硫 → 一氧化硫$_2$ + 硫原子	亚甲基$_4^+$ + 氧原子 → 亚甲基$_3^+$ +羟基
一氧化硫 ⟶ 硫原子 +氧原子	亚甲基$_4$ + 氮$_2^+$ → 亚甲基$_3^+$ +氢原子 + 氮
硫原子 + 氢原子$_2$ → 巯基 +氢原子	亚甲基$_4$ + 氢原子$^+$ → 亚甲基$_3^+$ +氢原子$_2$
硫原子 + 氢原子 + 第三体 → 巯基 + 第三体	亚甲基$_3^+$ + 一氧化硫 → 羰基硫氢原子$^+$ +氢原子$_2$
亚甲基$_2$ + 氧原子 → 一氧化碳 + 2 氢原子	羰基硫氢原子$^+$ + e^- → 羰基硫 +氢原子
亚甲基 + 氧原子 → 一氧化碳 +氢原子	
亚甲基 +硫原子 → 一硫化碳 + 氢原子	
硫原子 + 一氧化碳 +第三体 → 羰基硫 + 第三体 (4)	
一氧化碳 +巯基 → 羰基硫 + 氢原子 (5)	
一硫化碳 +一氧化硫 → 羰基硫 + 硫原子 (6)	

H_2S

中性反应途径 来自一氧化硫$_2$ 和亚甲基 $_4$	离子反应路径 来自一氧化硫$_2$ 和亚甲基 $_4$
亚甲基$_4$ ⟶ 亚甲基$_3$ +氢原子	一氧化硫$_2$ ⟶ 一氧化硫$_2^+$ +e^-
氢原子 + 氢原子 → 氢原子$_2$	一氧化硫$_2$ ⟶ 一氧化硫 +氧原子
一氧化硫$_2$ ⟶ 一氧化硫 +氧原子	亚甲基$_4$ ⟶ 亚甲基$_3$ +氢原子
一氧化硫 + 氧原子 → 硫原子 +氧原子$_2$	氢原子 ⟶ 氢原子$^+$ +e^-
一氧化硫 + 一氧化硫 → 一氧化硫$_2$ + 硫原子	一氧化硫$_2^+$ + 氢原子 → 一氧化硫$^+$ +羟基
一氧化硫 ⟶ 硫原子 +氧原子	一氧化硫$_2$ + 氢原子$^+$ → 一氧化硫$^+$ +羟基
硫原子 + 氢原子$_2$ → 巯基 +氢原子	一氧化硫 + 氢原子$^+$ → 一氧化硫$^+$ +氢原子
硫原子 + 氢原子 + 第三体 → 巯基 + 第三体	一氧化硫$^+$ +氢原子 → 硫原子$^+$ +羟基
硫原子 + 硫原子 +第三体 → 硫原子$_2$ + 第三体	氮$_2^+$ +硫原子 → 氮$_2$ +硫原子$^+$
氢原子 + 硫原子$_2$ → 巯基 +硫原子	硫原子 + 氢原子$^+$ → 硫原子$^+$ + 氢原子
氢原子 + 硫原子$_2$ → 氢原子硫原子$_2$	氢原子$_2$ + 硫原子$^+$ → 氢原子硫原子$^+$ + 氢原子
巯基 + 氢原子$_2$ → 氢原子$_2$硫原子 + 氢原子	氢原子硫原子$^+$ + 羟基 → 氢原子$_2$硫原子$^+$ + 氧原子
巯基 + 氢原子 + 第三体 → 氢原子$_2$硫原子 + 第三体	巯基$^+$ + 氢原子$_2$ → 氢原子$_2$硫原子$^+$ +氢原子
巯基 + 亚甲基$_4$ → 氢原子$_2$硫原子 + 亚甲基$_3$	硫原子$^+$ +氢原子$_2$ → 氢原子$_2$硫原子$^+$
巯基 + 巯基 → 氢原子$_2$硫原子 + 硫原子	氢原子$_2$硫原子$^+$ +e^- → 氢原子$_2$硫原子
巯基 + 氢原子硫原子$_2$ → 氢原子$_2$硫原子 + 硫原子$_2$	
氢原子 + HS_2 → 氢原子$_2$硫原子 + 硫原子	