

## $C_nSH^{\pm}$ 与 $C_nS_2^{\pm}$ 的碰撞诱导解离研究 \*

唐紫超 石 磊 黄荣彬 刘朝阳 郑兰荪 \*

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005)

**摘要** 在自制的交叉分子-离子束串级飞行时间质谱仪上, 以激光溅射的方式, 产生了一系列含有一个硫原子和一个氢原子与含有两个硫原子的杂碳原子簇正负离子, 经“质量门”选出单一质量的簇离子, 与氮气的超声分子束交叉碰撞, 然后分析其碰撞碎片. 研究结果确定了这些簇离子的结构, 两个杂原子分别位于碳链的两端. 对碎片离子的分析还揭示了这些簇离子的主要解离通道及其与成簇碳原子数和所带电荷极性的关系, 发现当成簇碳原子数较少时, 簇离子中最薄弱的是 S-C 键; 随着碳链的增长, 与硫原子相邻的 C-C 键变得更为薄弱; 实验中存在着多次碰撞的机会, 因而各碎片离子还有可能进一步解离.

**关键词:**  $C_nSH^{\pm}$ ,  $C_nS_2^{\pm}$ , 碰撞诱导解离, 解离通道

随着  $C_{60}$  的发现与制备成功, 碳原子簇成为近年来研究的热点. 实验与理论研究均已证明, 较小的碳原子簇离子主要采取直链的构型<sup>[1]</sup>. 我们曾将这些链状碳原子簇负离子中的一个碳原子以 IIIA 或 VA 族元素的杂原子取代, 发现它们的结构稳定性具有奇偶交替的变化规律<sup>[2]</sup>. 当我们试图将其中的杂原子选作硫原子时, 却无法产生仅含一个硫原子的簇离子, 而只能检测到含一个硫原子与一个氢原子或含两个硫原子的杂碳原子簇离子<sup>[3]</sup>. 其中的  $C_nSH^{\pm}$  同样具有奇偶交替的特点,  $n$  为奇数的正离子与  $n$  为偶数的负离子在实验中都观察不到<sup>[3]</sup>.

以往的实验与理论研究均已证明, 在这些杂碳原子簇离子中, 杂原子位于碳链的一端<sup>[2]</sup>. 然而, 由于在这些杂硫原子的簇离子均含有两个杂原子, 它们究竟均位于链的一端或者分处于碳链的两端, 则必须通过进一步的研究才能确定. 为此, 我们最近在自制的交叉分子-离子束串级飞行时间质谱仪上, 在对这两个系列的簇离子作质量选择后, 进行碰撞诱导解离研究, 通过对解离碎片的质量分析, 不仅确定了它们的结构, 而且发现了它们的各种解离途径.

### 1 实验

实验所用的交叉分子-离子束串级飞行时间质谱仪已有另文详细介绍<sup>[4]</sup>. 所用的激光是 Q 开关 Nd:YAG 激光器的二倍频输出, 波长 532nm, 脉宽 7ns. 激光束经一焦距为 80cm 的透镜会聚到固体样品上, 其功率密度接近  $10^8 W \cdot cm^{-2}$ . 质谱仪初级加速电压 950V, 离子无场飞行距离 2.5m, 可以记录激光所产生的簇离子的飞行时间质谱, 其质量分辨能力好于 400. 在该初级飞行管的末

1996-09-10 收到初稿, 1996-11-26 收到修改稿. 联系人: 郑兰荪. \* 国家杰出青年科学基金与国家教委“跨世纪人才计划”基金资助项目

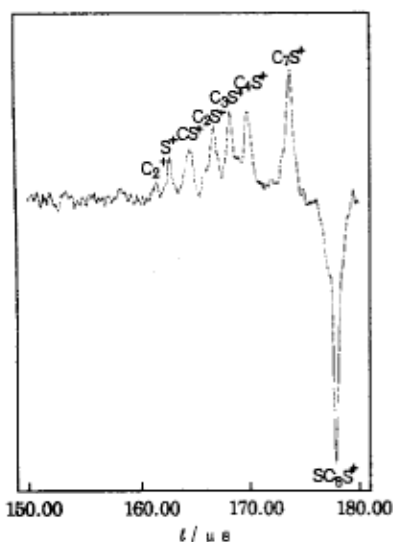


图 1  $SC_8S^+$  的碰撞解离质谱  
Fig.1 The dissociation mass spectrum of  $SC_8S^+$

端, 配置了加有脉冲电场的“质量门”, 可以任选出单一质量的离子, 经减速 (900V) 后与一超声分子束交叉碰撞, 碰撞后的产物由次级飞行时间质谱仪加以分析, 它的加速电压为 4000V, 离子飞行距离 1.5m, 质量分辨率在 100 左右。

实验在  $10^{-4}$ Pa 的高真空下进行. 实验所用样品是光谱纯硫和碳的混合物 (摩尔比 1:3), 安置在距一级加速区出口 6cm 处. 碰撞气体为高纯氮气, 经由脉冲气阀喷射, 实验时气阀的气源压力为  $2-4 \times 10^5$ Pa, 气阀的出口直径 1mm. 碰撞时离子束的动能在 50-200eV 之间. 仪器配置的微机通过一台程控脉冲发生器对激光器、气阀、加速电源、“质量门”、瞬态记录仪等实现同步控制。

表 1  $C_nSH^-$  解离碎片

Table 1 The dissociation mass spectra of  $C_nSH^-$

| parent ion   | fragment ion<br>(relative abundance %) |             |             |             |             |             |              |             |              |
|--------------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| $C_4SH^-$    | $C_4H^-$                               | $C_3^-$     | $C_4^-$     | $CH^-$      | $S^-$       |             |              |             |              |
|              | (100)                                  | (50)        | (48)        | (32)        | (13)        |             |              |             |              |
| $C_6SH^-$    | $C_6H^-$                               | $C_5H^-$    | $C_4^-$     |             |             |             |              |             |              |
|              | (100)                                  | (64)        | (21)        |             |             |             |              |             |              |
| $C_{10}SH^-$ | $C_9H^-$                               | $C_6H^-$    | $C_4^-$     | $C_5^-$     | $C_{10}H^-$ | $C_8H^-$    | $C_7^-$      | $CH^-$      | $S^-$        |
|              | (100)                                  | (89)        | (70)        | (54)        | (43)        | (42)        | (38)         | (15)        | (10)         |
| $C_{12}SH^-$ | $C_{11}H^-$                            | $C_{12}H^-$ | $C_8H^-$    | $C_3S^-$    | $C_2S^-$    | $C_6SH^-$   | $C_{10}SH^-$ | $C_{10}H^-$ | $S^-$        |
|              | (100)                                  | (85)        | (62)        | (43)        | (32)        | (31)        | (15)         | (12)        | (10)         |
| $C_{14}SH^-$ | $C_{10}H^-$                            | $C_{13}H^-$ | $C_{14}H^-$ | $C_4S^-$    | $C_8H^-$    | $C_9H^-$    |              |             |              |
|              | (100)                                  | (52)        | (45)        | (40)        | (36)        | (24)        |              |             |              |
| $C_{16}SH^-$ | $C_{12}H^-$                            | $C_5S^-$    | $C_5H^-$    | $C_6H^-$    | $C_{15}H^-$ |             |              |             |              |
|              | (100)                                  | (82)        | (61)        | (54)        | (50)        |             |              |             |              |
| $C_{18}SH^-$ | $C_{14}H^-$                            | $C_{17}H^-$ | $C_{13}H^-$ | $C_{12}H^-$ | $C_{10}H^-$ | $C_{11}H^-$ | $C_8^-$      | $C_5S^-$    | $C_{12}SH^-$ |
|              | (100)                                  | (89)        | (70)        | (64)        | (43)        | (35)        | (30)         | (25)        | (20)         |

## 2 结果

实验产生的原子簇正负离子及其分布已在前文<sup>[3]</sup>描述, 尽管在激光溅射的样品中不含氢元素 (氢原子也许来源于样品中的吸附水), 但是所产生的含有一个硫原子的簇离子却都结合了一个

氢原子, 而且这个系列的簇离子均具有奇偶效应. 含有超过两个硫原子的簇离子则基本上观察不到. 也就是说, 虽然本实验的样品只是碳与硫粉的简单的混合物, 由此所产生的簇离子却都含有两个杂原子.

图 1 显示的是一幅典型的碰撞解离质谱. 在实验中, 释放碰撞气体的脉冲气阀是交替开启的, 因此经质量选择后的团簇离子束每两次只有一次会经历交叉分子束的碰撞. 未碰撞与经历碰撞的簇离子的飞行时间质谱分别存储在微机的不同的内存单元, 将后者减去前者就得到如图 1 所示的质谱, 其中母离子因为在碰撞后数量减少表现为方向朝下的负峰, 而碰撞产生的碎片离子则表现为正峰. 实验中注意调整仪器参数, 一般能检测到全部的碎片离子, 且能使得正负谱峰的面积大致相等. 碰撞离子束的减速后的动能对各种碎片离子的相对量有影响, 且离子的动能越大, 碎片离子越多; 但实验结果分析表明, 离子的解离通道并没有改变. 实验中我们固定减速电压为 900V, 离子的碰撞动能大约为 50V. 由于实验解离的簇离子有好几十种, 因此无法将它们的解离结果一一以图谱表示, 只能归纳总结成表格. 表 1-4 分别列出了两个团簇系列的正负离子的解离结果, 相应于同一簇离子的碎片离子的含量的表示方法是: 将丰度最高的碎片离子的含量设为 100, 其他碎片离子则以它的相对量来表示.

表 2  $C_nSH^+$  解离碎片  
Table 2 The dissociation mass spectra of  $C_nSH^+$

| parent ion   | fragment ion<br>(relative abundance %) |                     |                  |                   |                 |                    |                 |                  |  |
|--------------|--|---------------------|------------------|-------------------|-----------------|--------------------|-----------------|------------------|--|
| $C_3SH^+$    | $C_3H^+$<br>(100)                      | $CS^+$<br>(90)      | $S^+$<br>(73)    | $C_2H^+$<br>(32)  |                 |                    |                 |                  |  |
| $C_5SH^+$    | $C_4H^+$<br>(100)                      | $C_3H^+$<br>(98)    | $S^+$<br>(54)    | $C_2H^+$<br>(50)  | $C^+$<br>(50)   | $C_3SH^+$<br>(23)  | $C_5^+$<br>(10) |                  |  |
| $C_7SH^+$    | $C_6H^+$<br>(100)                      | $C_5^+$<br>(80)     | $C_4H^+$<br>(45) | $C_5H^+$<br>(32)  | $CS^+$<br>(27)  | $S^+$<br>(22)      | $C_7^+$<br>(20) | $C_7H^+$<br>(10) |  |
| $C_9SH^+$    | $C_5H^+$<br>(100)                      | $C_3H^+$<br>(84)    | $C_4^+$<br>(50)  | $C_8H^+$<br>(31)  | $C_2^+$<br>(30) | $C^+$<br>(30)      | $CS^+$<br>(55)  |                  |  |
| $C_{11}SH^+$ | $C_7H^+$<br>(100)                      | $C_{10}H^+$<br>(82) | $C_5H^+$<br>(45) | $C_3^+$<br>(30)   | $CS^+$<br>(30)  | $C_{11}^+$<br>(14) |                 |                  |  |
| $C_{13}SH^+$ | $C_9H^+$<br>(100)                      | $C_{12}H^+$<br>(85) | $C_7^+$<br>(51)  | $C_3SH^+$<br>(24) | $C_5^+$<br>(20) | $C_8^+$<br>(10)    |                 |                  |  |

### 3 讨论

#### 3.1 $C_nSH^+$ 与 $C_nS_2^+$ 的结构分析

以往的理论与实验研究均已证明含有杂原子的低碳原子簇离子都是直链的构型, 而且杂原子均位于碳链的一端<sup>[1]</sup>, 但是由于在  $C_nSH^+$  与  $C_nS_2^+$  中有两个杂原子, 因此我们期望通过对解离碎片的分析, 确定两个杂原子究竟分处于链的两端, 或是连成一个基团, 集中在链的一端.

从表中各簇离子的碎片离子的组成可以看出,  $C_nSH^+$  与  $C_nSH^-$  的解离碎片分别以  $C_mH^+$  和  $C_mH^-$  为主 ( $m \leq n$ ), 几乎检测不到  $C_n^+$  或  $SH^-$ . 由于不可能存在象  $C-C \cdots C-H-S$  这样的结构, 因此可以肯定在绝大部分  $C_nSH^+$  簇离子中, S 与 H 原子分处碳链的两端, 它们的结构

式应写作  $SC_nH^\pm$ . 但是从表中数据也可以看到, 在一些较大的簇离子的碎片离子中, 也能检测到少量的  $C_mSH^\pm (m < n)$ , 说明在这些簇离子中存在着同分异构现象, 不过杂原子都在一端的簇离子在其中的比例很低, 而且主要出现在较大的簇离子中. 上述的解离实验结果与理论计算结果 [5] 也是完全一致的.

表 3  $C_nS_2^-$  解离碎片  
Table 3 The dissociation mass spectra of  $C_nS_2^-$

| parent ion    | fragment ion           |                      |                     |                     |                    |                     |                  |
|---------------|------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|------------------|
|               | (relative abundance %) |                      |                     |                     |                    |                     |                  |
| $C_2S_2^-$    | $C_2S^-$<br>(100)      | $CS^-$<br>(30)       | $S^-$<br>(30)       |                     |                    |                     |                  |
| $C_3S_2^-$    | $C_2S^-$<br>(100)      | $C_3S^-$<br>(84)     | $C_4^-$<br>(21)     | $S^-$<br>(32)       | $C_2^-$<br>(20)    |                     |                  |
| $C_4S_2^-$    | $C_4S^-$<br>(84)       | $C_3S^-$<br>(100)    | $C_2S^-$<br>(50)    | $C_4H^-$<br>(41)    |                    |                     |                  |
| $C_6S_2^-$    | $C_5S^-$<br>(100)      | $C_5^-$<br>(50)      | $C_6^-$<br>(42)     | $C_6S^-$<br>(40)    | $C_4^-$<br>(32)    | $C_7S^-$<br>(20)    |                  |
| $C_7S_2^-$    | $C_5^-$<br>(100)       | $CS^-$<br>(42)       | $C_2S^-$<br>(35)    | $C_6S^-$<br>(20)    | $C_6S^-$<br>(16)   | $C_7S^-$<br>(15)    | $C_5S^-$<br>(10) |
| $C_8S_2^-$    | $C_7S^-$<br>(100)      | $C_6^-$<br>(70)      | $C_7^-$<br>(55)     | $C_8S^-$<br>(30)    | $C_3^-$<br>(20)    | $C_5^-$<br>(10)     |                  |
| $C_9S_2^-$    | $C_8S^-$<br>(100)      | $C_4S^-$<br>(45)     | $C_5S^-$<br>(40)    |                     |                    |                     |                  |
| $C_{10}S_2^-$ | $C_9S^-$<br>(100)      | $C_8^-$<br>(62)      | $C_9^-$<br>(35)     | $C_{10}^-$<br>(30)  | $C_7S^-$<br>(30)   | $C_{10}S^-$<br>(10) | $C_6^-$<br>(10)  |
| $C_{11}S_2^-$ | $C_{10}S^-$<br>(100)   | $C_9^-$<br>(50)      | $C_8^-$<br>(35)     | $C_8S^-$<br>(20)    | $C_6^-$<br>(10)    | $C_7^-$<br>(10)     |                  |
| $C_{12}S_2^-$ | $C_{11}S^-$<br>(100)   | $C_{10}^-$<br>(92)   | $C_{12}^-$<br>(50)  |                     |                    |                     |                  |
| $C_{13}S_2^-$ | $C_8^-$<br>(100)       | $C_{12}S^-$<br>(42)  | $C_{11}S^-$<br>(40) | $C_{10}^-$<br>(30)  | $C_{12}^-$<br>(30) |                     |                  |
| $C_{14}S_2^-$ | $C_{12}^-$<br>(100)    | $C_{13}S^-$<br>(100) | $C_9^-$<br>(60)     | $C_{10}S^-$<br>(45) | $C_4S_2^-$<br>(30) | $C_{10}^-$<br>(30)  |                  |
| $C_{15}S_2^-$ | $C_{13}^-$<br>(100)    | $C_{14}S^-$<br>(60)  | $C_{10}^-$<br>(50)  | $C_8^-$<br>(30)     | $C_6^-$<br>(10)    | $C_7^-$<br>(10)     | $C_4^-$<br>(10)  |
| $C_{16}S_2^-$ | $C_{14}^-$<br>(100)    | $C_{15}S^-$<br>(42)  | $C_{11}^-$<br>(40)  | $C_8^-$<br>(40)     | $C_{12}^-$<br>(30) |                     |                  |

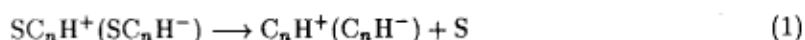
有意思的是, 从解离实验的结果看, 在另一系列的簇离子  $C_nS_2^\pm$  中, 两个杂硫原子也分处于碳链的两端, 真实的结构式应写作  $SC_nS^\pm$ , 因为实验检测到的主要碎片是  $C_mS^\pm (m \leq n)$ , 甚至能检测到  $S^\pm$ , 却完全检测不到  $S_2^\pm$ , 尽管后者应当也是较为稳定的离子.

### 3.2 $SC_nH^\pm$ 与 $SC_nS^\pm$ 的主要解离通道

在现有的实验条件下, 尚无法保证所研究的簇离子均只经历单次碰撞, 因此列在表 1-4 的碎片离子显得较为繁杂. 可是在仔细分析了表中的数据后仍然能归纳出这些簇离子的主要解离通道, 由此可以进一步了解它们的结构特性.

### (1) $SC_nH^\pm$

从表 1 与表 2 的数据看, 在  $n < 14$  的  $SC_nH^-$  与  $n < 9$  的  $SC_nH^+$  中, 最主要的解离碎片是  $C_nH^\pm$  或  $C_{n-1}H^\pm$ : 当成簇碳原子数较少时为前者, 成簇碳原子数较大时则为后者. 前者自然是簇离子失去一个硫原子后的产物, 后者则在碰撞中失去了一个硫原子与一个碳原子. 至于这两个原子是分步解离或是作为一个基团一步解离, 则应以一步解离的可能性大, 因为关于碳原子簇离子的解离研究已经进行得相当充分, 它的主要解离途径是离解  $C_3$  而不是单个的碳原子<sup>[6]</sup>, 这显然是由于单个的碳原子很不稳定. 因此,  $SC_nH^\pm$  的主要解离途径是:



对于一个特定组份的簇离子来说, 选择哪一条途径作为主要的解离通道, 取决于成簇的碳原子数. 因此, 从它们所选择的主要解离通道可以看出, 较小的  $SC_nH^\pm$  中最弱的是其中的 C-S 键; 当簇离子中的碳链较长时, 较弱的则成为与硫原子相邻的 C-C 键. 也就是说, 随着体系中碳链的增长, C-C 键强随之相对减弱, 这样的结果是可以预计的. 事实上, 当簇离子更大时, 上述的解离碎片  $C_{n-1}H^\pm$  还会发生进一步的解离, 即如裸碳原子簇离子一样离解掉  $C_3$ :



这些  $C_{n-4}H^\pm$  离子虽然是多步碰撞诱导离解的产物, 但是居然成为较大的簇离子的主要解离碎片. 此外, 由解离途径 (1) 产生的  $C_nH^\pm$  也可以继续解离成  $C_{n-3}H^\pm$ , 只是这些碎片离子所占的比重不大, 没有构成  $SC_nH^\pm$  的主要解离碎片.

如前所述,  $SC_nH^\pm$  的结构稳定性具有明显的奇偶交替的特性, 而且正负簇离子的奇偶特性恰恰相反, 以至于在实验中, 我们无法选出  $n$  为奇数的正离子与  $n$  为偶数的负离子进行解离研究. 然而对比表 1 与表 2 的数据可以看出, 正负簇离子的解离结果并没有明显的差别, 只是上述三种主要碎片离子相应于成簇碳原子数的变化有所不同. 如在正离子中,  $SC_5H^+$  的主要碎片离子已是  $C_4H^+$ , 而作为解离通道 (1) 的产物  $C_5H^+$  甚至完全观察不到; 而在相应的负离子中, 只有当成簇碳原子数  $n=10$  后, 通道 (2) 的产物  $C_9H^-$  才成为主要解离碎片, 这时通道 (1) 的产物  $C_{10}H^-$  在碎片离子中仍有相当的含量. 同样,  $C_{n-4}H^\pm$  成为主要解离碎片在正离子中出现在  $n \geq 9$ , 而在负离子中则出现在  $n \geq 14$ . 正负簇离子的这些差别反映了链状  $C_nH^-$  结构稳定性的差异,  $n$  为偶数的  $C_nH^-$  可以形成稳定的价键结构:



而正离子比负离子少了两个电子, 因而不可能形成这样的稳定结构, 以往的实验也都证明了这一点<sup>[7]</sup>.

### (2) $SC_nS^\pm$

与  $SC_nH^\pm$  不同,  $SC_nS^\pm$  没有明显的奇偶效应, 因此它们的解离结果更为丰富. 从表 3 与表 4 的数据看,  $SC_nS^\pm$  的主要解离途径是:

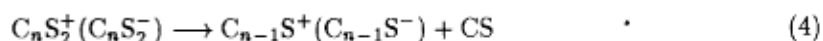
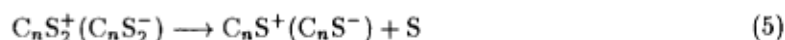


表 4  $C_nS_2^+$  解离碎片

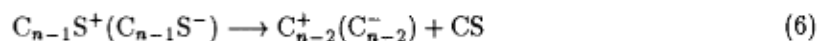
Table 4 The dissociation spectra of  $C_nS_2^+$

| parent ion    | fragment ion<br>(relative abundance %) |                     |                    |                    |                    |                    |                     |                 |
|---------------|--|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-----------------|
|               | $C_3S_2^+$                             | $C_2S^+$<br>(1000)  | $C_3S^+$<br>(80)   | $S^+$<br>(30)      | $CS^+$<br>(20)     |                    |                     |                 |
| $C_4S_2^+$    | $C_3S^+$<br>(100)                      | $CS^-$<br>(48)      | $S^+$<br>(45)      | $C_3^+$<br>(30)    | $C_4S^+$<br>(10)   |                    |                     |                 |
| $C_5S_2^+$    | $C_4S^+$<br>(100)                      | $CS^+$<br>(40)      | $C_3^+$<br>(30)    | $C_5S^+$<br>(22)   | $C_2S^+$<br>(20)   | $C_3S^+$<br>(20)   | $C_5^+$<br>(20)     |                 |
| $C_6S_2^+$    | $C_5S^+$<br>(100)                      | $C_3S^+$<br>(24)    | $C_5^+$<br>(20)    | $C_4^+$<br>(20)    | $C_3^+$<br>(10)    | $S^+$<br>(10)      |                     |                 |
| $C_7S_2^+$    | $C_6S^+$<br>(100)                      | $C_3S^+$<br>(82)    | $C_3^+$<br>(80)    | $C_5^+$<br>(50)    | $CS^+$<br>(60)     | $S^+$<br>(40)      | $C^+$<br>(10)       |                 |
| $C_8S_2^+$    | $C_7S^+$<br>(100)                      | $C_4S^+$<br>(75)    | $C_3S^+$<br>(71)   | $C_2S^+$<br>(64)   | $CS^+$<br>(60)     | $S^+$<br>(40)      |                     |                 |
| $C_9S_2^+$    | $C_7^+$<br>(100)                       | $C_8S^+$<br>(50)    | $C_5^+$<br>(40)    | $C_3S^+$<br>(23)   | $C_3^+$<br>(10)    | $C_4^+$<br>(10)    | $CS^+$<br>(10)      |                 |
| $C_{10}S_2^+$ | $C_9S^+$<br>(100)                      | $C_8^+$<br>(80)     | $C_3S^+$<br>(40)   | $CS^+$<br>(31)     | $C_9^+$<br>(10)    |                    |                     |                 |
| $C_{11}S_2^+$ | $C_{10}S^+$<br>(100)                   | $C_9^+$<br>(80)     | $C_7^+$<br>(40)    | $C_6^+$<br>(22)    |                    |                    |                     |                 |
| $C_{12}S_2^+$ | $C_{11}S^+$<br>(100)                   | $C_{10}^+$<br>(85)  | $C_{11}^+$<br>(60) | $C_3S^+$<br>(20)   |                    |                    |                     |                 |
| $C_{13}S_2^+$ | $C_{12}S^+$<br>(100)                   | $C_8S^+$<br>(80)    | $C_9S^+$<br>(50)   | $C_5S^+$<br>(50)   | $C_6S^+$<br>(40)   | $C_{11}^+$<br>(40) | $C_{10}S^+$<br>(30) | $C_2^+$<br>(20) |
| $C_{14}S_2^+$ | $C_{13}S^+$<br>(100)                   | $C_{10}S^+$<br>(55) | $C_8S^+$<br>(50)   | $C_{12}^+$<br>(40) |                    |                    |                     |                 |
| $C_{15}S_2^+$ | $C_{14}S^+$<br>(100)                   | $C_{13}^+$<br>(80)  | $C_{14}^+$<br>(20) | $C_{11}^+$<br>(30) | $C_{10}^+$<br>(25) |                    |                     |                 |

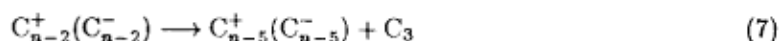
很小的簇离子 (尤其是负离子) 的 C-C 键相对较强, 因此还能观察到另一条解离通道:



通道 (4) 的产物离子还会继续发生类似的解离, 形成裸碳原子簇离子:



当簇离子较大时, 式 (6) 的产物成为主要的碎片离子, 负离子尤为显著. 而且式 (6) 的产物还可能继续发生如式 (3) 的解离:



此外, 在不少簇离子的解离碎片中还能检测到  $C_{n-1}^\pm$ , 它们应当也是多步碰撞诱导解离后的产物.

总之, 尽管  $SC_nS^\pm$  的解离途径更为丰富, 但是它们的解离方式与规律仍与  $SC_nH^\pm$  基本一致, 与硫原子相邻的 C-C 键较易断裂.

#### 4 小结

$SC_nH^\pm$  与  $SC_nS^\pm$  的碰撞诱导解离实验证明:

(a) 在这两种各含有两个非碳原子的簇离子中, 杂原子均分处在碳链的两端.

(b) 两种簇离子中最薄弱的都是与硫原子相邻的 C-C 键. 但是在一些较小的簇离子中, C-S 键更为薄弱.

(c) 在本文所描述的实验条件下, 簇离子存在多次碰撞的机会, 因此可以观察到众多多步碰撞诱导解离的产物.

#### 参 考 文 献

- 1 Weltner William, Richard JR. *J. Van Zee, Chem. Rev.*, **1989**, **89**:1713
- 2 Huang R B, et al. *Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Clusters*, **1995**, **33**:49
- 3 Huang R B, et al. *Progress in Natural Science*, **1995**, **5**:565
- 4 Huang R B, et al. *Int. J. Z. Mass Spectrum & Ion Proc.*, **1995**, **151**:55
- 5 刘朝阳等. 高校化学学报, 待发表
- 6 Geusic M E, et al. *J. Chem. Phys.*, **1986**, **84**:2421
- 7 刘朝阳等. 化学学报, **1993**, **51**:415

#### Collision-Induced Dissociation Studies of $C_nSH^\pm$ and $C_nS_2^\pm$

Tang Zichao Shi Lei Huang Rongbin Liu Zhaoyang Zheng Lansun  
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** On a home-made crossed ion-molecular beam tandem time-of-flight mass spectrometer, carbon cluster ions with two hetero-atoms,  $C_nSH^\pm$  and  $C_nS_2^\pm$ , were produced from laser ablation, mass-selected, and collided with pulsed nitrogen beam. From mass analysis of the fragment ions, structures of the cluster ions were characterized as linear, with two hetero-atoms locating on both ends of the carbon chain. The experimental results also revealed the main dissociation channel of the cluster ions. According to the results, for most cluster ions studied in the experiment, the weakest bond is the C-C bond next to the sulfur atom, but in some smaller cluster ions, S-C bond is easier to break. Under the experimental condition, cluster ions may suffer multiple collisions, so fragment ions produced from stepwise dissociation process were observed.

**Keywords:**  $C_nSH^\pm$ ,  $C_nS_2^\pm$ , Collision-induced dissociation, Dissociation channel