

MS 1 Ionenfallen

Zeit: Freitag 10:15–11:45

Raum: HU 3088

Hauptvortrag

MS 1.1 Fr 10:15 HU 3088

Electron Capture Dissociation in Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry — ●GÖKHAN BAYKUT¹, ROLAND JERTZ¹, MATTHIAS WITT¹, YURY TSYBIN², ROMAN ZUBAREV³, and PER HÅKANSSON⁴ — ¹Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany — ²National High Magnetic Field Laboratory, Tallahassee, FL — ³Biomedical Mass Spectrometry Center, University of Uppsala, Uppsala, Sweden — ⁴Division of Ion Physics, University of Uppsala, Uppsala, Sweden

Since its introduction in 1998, electron capture dissociation (ECD) has been successfully used in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of proteins and peptides. The capture of a low energy electron by a multiply protonated protein or polypeptide is an exoergic process which releases an energy in the range of 4–6 eV. This leads to a very fast fragmentation of the ion, estimated to be in a time range of 10^{-12} s, which does not allow a redistribution of the reaction energy in the vibrational modes of the protonated protein (non-ergodic process). The fragmentation pattern resulting from ECD differs from a typical collision induced fragmentation (CID) or infrared multiphoton dissociation (IRMPD) process. For protein analysis and sequencing, this is complementary information. Additionally, the ECD process does not destroy some weaker bonds in post-translationally modified proteins and cleaves the peptide backbone. As the conventional ion fragmentation techniques like CID and IRMPD always cleave the weak bonds in the molecule, electron capture dissociation is considered as a promising new information source for biochemistry and biophysics of proteins.

MS 1.2 Fr 10:45 HU 3088

Aufladung von einzelnen Kern-Schale-Nanopartikeln mit weicher Röntgenstrahlung — ●S. DEMBSKI, C. GRAF, R. LEWINSKI, A. HOFFMANN, A. GABRIEL, B. LANGER, M. GRIMM und E. RÜHL — Institut f. Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg

Einzelne Kern-Schale-Nanopartikel werden in einer elektrodynamischen Falle berührungsfrei gespeichert und durch weiche Röntgenstrahlung aufgeladen. Als Proben dienen Zinksulfidkolloide mit Silicaschale, Silicakolloide mit Goldschale sowie Silicakugeln mit multiplen Goldkernen im Partikelinneren. Ladung und Masse der Partikel werden durch langsame Aufladung der Partikel bei konstanter Photonenenergie bestimmt. Aus der energieabhängigen Veränderung der Aufladung lassen sich an den O 1s-, Zn 2p- und Au 3d-Kanten Experimente zur Röntgenabsorptionsfeinstruktur (NEXAFS) in Abhängigkeit vom Ladungszustand der Partikel messen. Silicapartikel mit Goldschale zeigen im Gegensatz zu den unbedeckten Partikeln keine NEXAFS-Strukturen im Bereich der O 1s-Kante. Dies belegt, dass der Goldfilm geschlossen ist. Durch Variation der Photonenenergie wird die Elektronenemissionswahrscheinlichkeit unterhalb und oberhalb der jeweiligen Absorptionskanten bestimmt.

MS 1.3 Fr 11:00 HU 3088

Einfluß des axialen Speicherpotenzials auf Instabilitäten in einer linearen Paulfalle — ●ALEXANDROS DRAKOUZIS, MARTIN SÖLLNER und GÜNTHER WERTH — Institut für Physik, Universität Mainz, 55099 Mainz

Die Speicherung geladener Teilchen in linearen Paulfallen bzw. HF-Quadrupol-Massenspektrometern wird durch die Lösungen der entsprechenden kanonischen Mathieu-Differenzialgleichungen beschrieben. Sie unterteilen den Parameterraum, der durch die dimensionlosen Größen q und a gebildet wird in stabile und instabile Bereiche. Innerhalb der stabilen Bereiche treten zudem Regionen verringerter Speichereffizienz auf. Für klassische Paulfallen bzw. HF-Quadrupol-Massenspektrometer ist die Lage dieser sogenannten nichtlinearen Resonanzen bekannt. Für lineare Paulfallen dagegen gibt es bislang keine detaillierten Studien. In ersten Experimenten mit einer kleinen Anzahl gespeicherter $^{40}\text{Ca}^+$ -Ionen konnten wir solche nichtlinearen Resonanzen beobachten. Eine systematische Untersuchung ihres Verhaltens bei Variation des axialen Speicherpotenzials zeigt eine Verschiebung und Aufspaltung der Instabilitäten. Während die Verschiebung linear von der Stärke des axialen Speicherpotenzials abhängt, zeigt die Aufspaltung ein quadratisches Verhalten.

MS 1.4 Fr 11:15 HU 3088

Infrared spectroscopy of gas-phase proteins — ●GERT VON HELDEN¹, JOS OOMENS², NICK POLFER², DAVID T. MOORE², LEX VAN DER MEER², ALAN G. MARSHALL³, JOHN R. EYLER⁴, and GERARD MELJER¹ for the collaboration — ¹Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin — ²FOM Institute for Plasma Physics, Edisonbaan 14, NL-3439 MN Nieuwegein — ³National High Magnetic Field Laboratory, 1800 E. Paul Dirac Drive, Tallahassee, FL 32310-4005, USA — ⁴Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, FL 32611-7200, USA

The combination of an FT-ICR mass spectrometer with an infrared (IR) free electron laser is used to record IR spectra of a 104 amino-acid protein in the gas phase as a function of its charge state. The spectra are observed to contain clearly resolvable bands in the amide I and II spectral region. Compared to solution, the amide I band is blue-shifted and the amide II band red-shifted, as expected for species in an environment with reduced hydrogen bonding. The band positions are suggestive of a mostly α -helical structure of the protein and their widths are comparable to those in solution, indicating a similar conformational distribution.

MS 1.5 Fr 11:30 HU 3088

Free Electron Laser IR Multiphoton Dissociation Spectroscopy Probing Covalent Rearrangements Within Transition Metal Coordination Compounds — ANITA LAGUTSCHENKOV¹, BJÖRN REINHARD¹, JOËL LEMAIRE², PHILIPPE MAITRE², PIERRE BOISSEL², JEAN-MICHEL ORTEGA¹, and ●GEREON NIEDNER-SCHATTEBURG¹ — ¹Fachbereich Chemie, TU Kaiserslautern, 67661 Kaiserslautern, Germany — ²Laboratoire de Chimie Physique, CNRS-UMR-8000, Université de Paris XI, Bâtiment 350, 91405 Orsay Cedex, France

The application of free electron laser generated tunable mid IR radiation to isolated ionic complexes within a compact FT-ICR ion trap allows for the recording of action spectra that are closely related to IR absorption spectra which in turn may be predicted by high level ab initio calculations. Through comparison a structural elucidation of such compounds becomes conclusive to an extent that allows to coin this technique as fingerprinting. Particular examples comprise complexes of multiple acetonitril ligands coordinated to either niobium cations [1] or to various vanadium oxides. It is found that reactive rearrangements within the complexes are governed by activation barriers that depend particularly on the total spin state of these complexes.

[1] B. M. Reinhard et al., J. Phys. Chem. A **108**, 3350 (2004)