

## Activation et spectroscopie VUV de peptides et petites protéines en phase gazeuse sondées par le rayonnement synchrotron

A. Giuliani(1,2) • A. R. Milosavljevic(1,3) • D. Scuderi(4) • J. Lemaire(4) • C. Debon(4) • R. Thissen(5) • C. Nicolas(1) • M. Refregiers(1) • O. May (1) • P. Maitre (4) • L. Nahon (1)

(1)Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette, France • (2)CEPIA, Inst. National de la Recherche Agronomique (INRA), Nantes, France • (3)Inst. of Physics, Univ. of Belgrade, Serbia • (4)Labo. de Chimie Physique, CNRS UMR 8000, Paris, France • (5)Labo. de Planétologie, CNRS UMR 5109, Univ. de Grenoble, France

La spectroscopie et l'activation d'ions en phase gaz par des photons a été l'objet d'un regain d'intérêt ces dernières années [1]. Dans le domaine de l'infrarouge, ce type de spectroscopie met en œuvre des sources lasers accordables ou des lasers à électrons libres [2]. De même, des lasers accordables permettent une spectroscopie dans l'ultra-violet (UV) proche [3]. Néanmoins, l'accès aux plus courtes longueurs d'ondes implique l'utilisation d'autres sources de rayonnement. Ainsi le rayonnement synchrotron (RS) est une source de lumière continument accordable dans l'ultraviolet qui n'a été que très peu utilisée jusqu'à présent pour activer des ions piégés en phase gazeuse. A notre connaissance, seuls deux pièges ont déjà été couplés à des lignes de lumières [4,5].

Deux pièges à ions (Bruker Esquire 3000 et un LTQ XL de Thermo Scientific) ont été couplés à la ligne DESIRS de centre de RS SOLEIL. L'Esquire avait été modifié pour recevoir le rayonnement infrarouge de CLIO et ne nécessitait pas d'autres améliorations. Dans le cas du LTQ, la plaque arrière de l'appareil a du être modifiée de façon à permettre le couplage et l'alignement du piège avec l'émission de l'onduleur, débarrassée de son contenu harmonique par un filtre à gaz et monochromatisée via un réseau à haut flux et basse résolution. Un obturateur sous vide a été construit de façon à contrôler la durée d'irradiation des ions dans le piège. A chaque longueur d'onde, les ions d'intérêts sont isolés et irradiés entre 50 et 600 ms. La mesure des flux absolus de photons incidents permet de normaliser les spectres d'action.

Des peptides sous formes protonés et déprotonés ont été soumis au rayonnement monochromatique entre 4 et 20 eV (300-60 nm) pour différents états de charges. Dans le cas des polyanions, les spectres de photodétachement ont été obtenus pour la première fois en-dessous de 200 nm, ie au-delà de 6 eV, et sont comparés au résultats de la littérature dans les régions où il y recouvrement [3]. Dans le mode d'ion positif, toutes les espèces ont montrées des seuils de photoionisation compris entre 10 et 13 eV (124-95 nm) suivant leur état de charge. Il s'agit de la première observation de la photoionisation sur des espèces de l'ordre du kDa en phase gazeuse. L'ionisation par impact électronique a été rapportée précédemment pour des peptides et nos mesures sont comparées à ces

résultats. L'évolution des seuils d'ionisation avec les états de charges est discutée.

[1] Nolting D et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 2633; Nielsen SB et al., *Phys. Rev. Lett.* 8722(22) (2001), 228102; Reilly JP et al., *Rapid. Comm. Mass Spect.* 19 (2005) 1657; C. Dunbar et al. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 14562

[2] Oomens J, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 1345; J. Lemaire et al. *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 273002

[3] P. Dugourd and coll., *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8428; Joly et al.; *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 898-903; Gabelica V et al., *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 4706

[4] R. Thissen et al. *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 223001

[5] K. Hirsch et al., *J. Phys. B:* 42 (2009) 154029

[6] B. A. Budnik et al. *J. Mass Spectrom.* (2002) 37, 1141; Y. M. E. Fung et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2009) 131, 9977