

Allegato 3. relazione scientifica sull'attività svolta.

“Fotoionizzazione e Fluorescenza dispersa di biomolecole in fase gassosa”

L'attività di ricerca nel periodo di mobilità breve trascorso dal 25.05.06 al 15.06.06 in Svezia all'interno del gruppo di Fisica Atomica e Molecolare del KTH di Stoccolma (coordinato dalla prof. E. Rachlew) si è sviluppata in due distinte fasi temporali.

Nella prima fase, dal 25.05 al 5.06, ho lavorato alla preparazione ed esecuzione di misure di Photon Induced Fluorescence Spectroscopy (PIFS), ovvero di fluorescenza indotta per eccitazione fotonica, mediante luce di sincrotrone presso la linea di luce 52 dell'anello di accumulazione MAX-Lab, Lund.

Gli esperimenti eseguiti presso Max-Lab hanno riguardato lo studio delle eccitazioni elettroniche con fotoni tra i 10 ed i 30 eV in H_2S e successivamente nelle molecole eteroaromatiche pirimidina e piridazina. Pirimidina e piridazina sono entrambe sostanze di rilevanza per la biologia e la farmacologia, la prima in quanto rappresenta la molecola organica di partenza per la classe di basi nucleotidiche dette appunto pirimidiniche (adenina, uracile e timina), e la piridazina in quanto precursore di nuovi farmaci antitumorali di recente sviluppo, sviluppati proprio a partire dalle evidenti affinità di natura chimica e strutturale esistenti tra composti pirimidinici e piridazinici.

Nella seconda fase, dal 6 al 15 giugno ho invece lavorato a Stoccolma presso il KTH, dove ho eseguito un'analisi preliminare dei dati raccolti a Lund. A Stoccolma insieme alla prof. Elisabeth Rachlew sono anche state definite le linee di sviluppo del progetto di fluorescenza indotta con luce di sincrotrone su molecole di interesse biologico, sia per quanto riguarda le necessarie modifiche degli apparati sperimentali da realizzare per le misure previste in settembre presso il sincrotrone Elettra di Trieste, che per quelle previste nel 2007 nuovamente presso Max-Lab, Lund.

Qui di seguito si riporta un breve sommario dei principali risultati sperimentali ottenuti negli esperimenti svolti a MAX-LAB, Lund ed analizzati a Stoccolma.

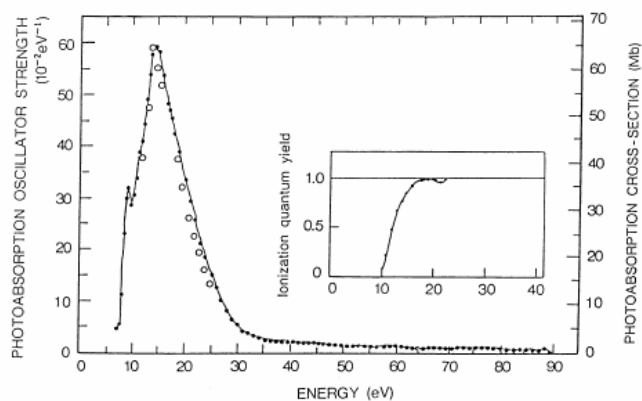
H_2S

L'esperimento PIFS sulla molecola di acido solfidrico ha lo scopo di evidenziare l'esistenza di stati elettronici doppiamente eccitati nella regione tra i 18 ed i 25 eV. Le corrispondenti transizioni di doppia eccitazione sono state postulate da Hatano [1] come responsabili del minimo relativo presente nella curva della resa quantica di fotoionizzazione misurata con tecniche di electron energy loss (cfr. fig. 1) [2]. D'altro canto questa ipotesi non è mai stata successivamente suffragata da una verifica sperimentale

Fig. 1. Forza dell'oscillatore per assorbimento di fotoni in H_2S :

- (●) cerchio pieno, da misure EELS ;*
- (○) cerchio vuoto, da misure con luce di sincrotrone.*

L'inserto mostra la resa quantica di ionizzazione [1].



Abbiamo perciò deciso di utilizzare la tecnica PIFS per affrontare questo studio, in quanto il segnale di fluorescenza può provenire anche da frammenti neutri prodotti dal decadimento di eccitazioni elettroniche, diversamente dalle più comuni tecniche di fotoionizzazione e fotoemissione volte alla rivelazione di particelle cariche (ioni ed elettroni).

Le misure effettuate in maggio a MAX-Lab hanno permesso di ottenere la resa di fluorescenza totale nel visibile ultravioletto in funzione dell'energia fotonica nella regione 16-30 eV, nonché la resa delle emissioni da atomi di idrogeno eccitati attraverso la misura del profilo di eccitazione delle righe Lyman α (121 nm) e Balmer- α (656 nm). In fig. 2 la resa di fluorescenza in funzione dell'energia fotonica (detta anche "profilo di eccitazione") per la linea Balmer- α mostra l'esistenza di una forte risonanza nella produzione di atomi di idrogeno eccitato nella regione dei 20-23 eV eV. La struttura appare in corrispondenza del minimo relativo nella resa quantica di fotoionizzazione, dimostrando l'assunto di Hatano, ovvero l'esistenza di stati doppiamente eccitati della molecola di H₂S che decadono attraverso dissociazione molecolare in frammenti neutri (atomi di idrogeno eccitati).

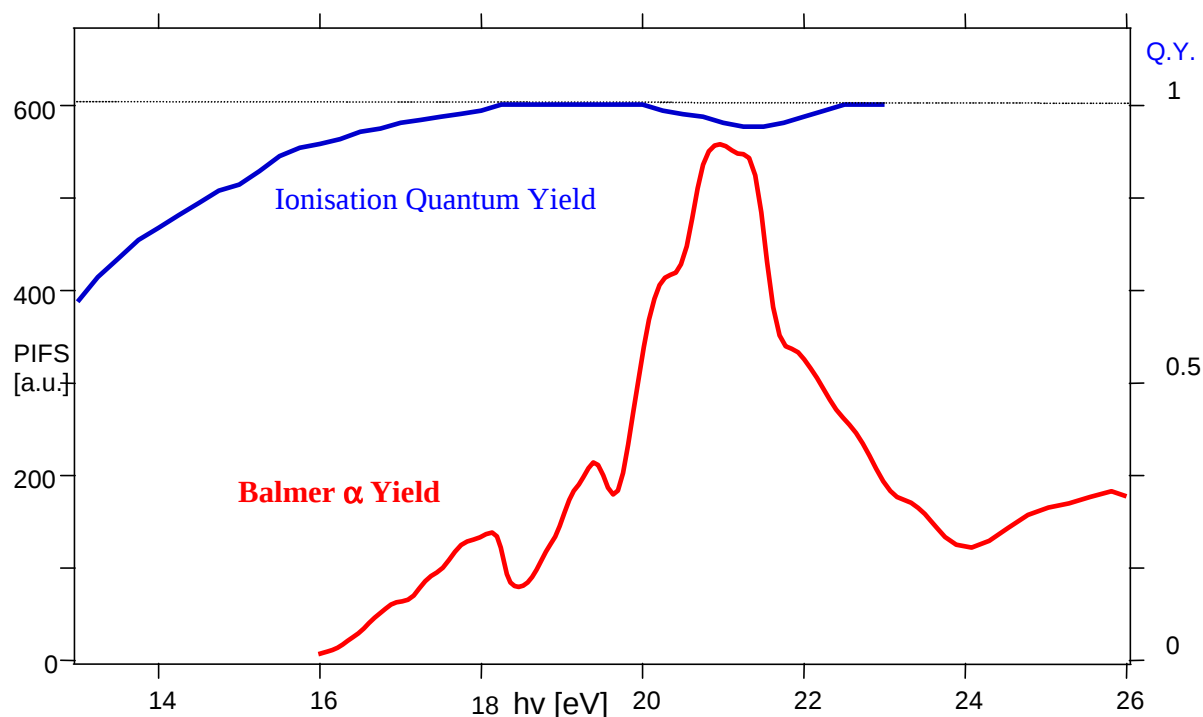


Fig.2 Profilo di eccitazione Balmer- α in H₂S mostrato insieme alla resa quantica di ionizzazione [1].

I dati sperimentali della molecola di H₂S verranno raccolti in una pubblicazione da sottoporre ad una rivista scientifica internazionale.



Gli esperimenti condotti a Max-Lab, Lund sulle molecole di pirimidina e piridazina hanno consentito di ottenere dati sulla resa di fluorescenza totale nel visibile, nell'UV e nella riga Ly- α delle due molecole nella regione tra i 10 ed i 20 eV. Questi esperimenti preliminari sono volti ad individuare le regioni di massima resa di fluorescenza imputabile ad emissione dai primi stati eccitati degli ioni molecolari pirimidinio e piridazinio. La possibilit  di ottenere emissione di fluorescenza da detti ioni molecolari   basata sullo studio di dati presenti in letteratura riguardante l'assorbimento in matrice di gas rari [3] e gli spettri di fotoemissione delle due basi eteroaromatiche [4, 5].

In fig.3 viene mostrata la resa di fluorescenza sia visibile (330-650nm) che ultra-violetta (200-330nm) ottenuta da vapori di pirimidina in funzione dell'energia della radiazione incidente nella regione tra i 9 ed i 15 eV. Insieme   anche mostrato lo spettro di fotoemissione della stessa molecola nella corrispondente regione di energia di ionizzazione (c.f.r. riferimento [4]). Le strutture osservate nei profili di eccitazione nel visibile e nell'UV possono essere assegnate ad eccitazioni di tipo Rydberg convergenti ai vari stati elettronici dello ione molecolare di tipo σ o π indicati con barre nello spettro fotoelettronico di Potts et al. [4]. Sulla base di queste considerazioni riteniamo che la fluorescenza rivelata nella regione visibile ed ultravioletta possa essere spiegata con l'emissione da parte di ioni pirimidinio eccitati, popolati attraverso l'autoionizzazione di stati Rydberg. La possibilit  di eseguire esperimenti di fluorescenza dispersa nei prossimi turni programmati a MAX-lab e ad Elettra permettera' di chiarire ulteriormente la natura degli stati di ione eccitate e quindi di arricchire ulteriormente la nostra conoscenza della struttura elettronica di tali molecole aromatiche di interesse per la biologia.

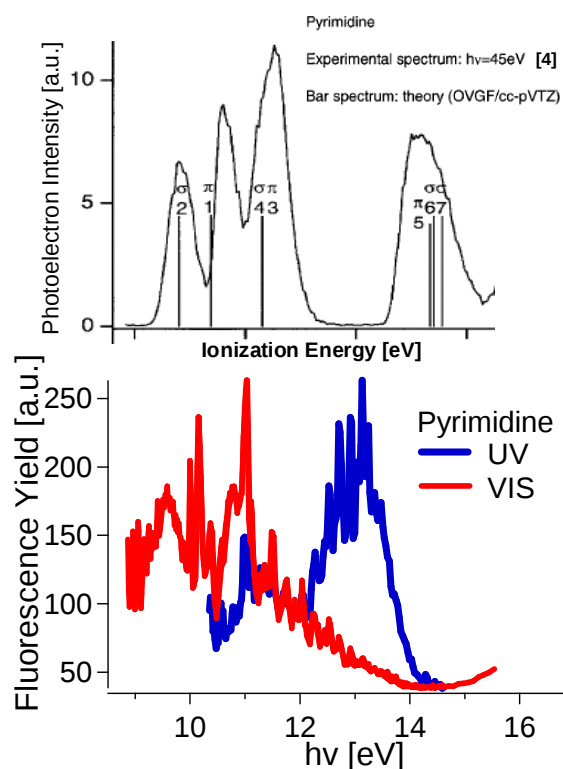


Fig.3 Confronto tra lo spettro di fotoemissione della pirimidina (in alto, da rif. [4]) e la resa in fluorescenza (in basso) emessa nel visibile (330-650nm) e nell'UV (200-330 nm) dalla molecola irradiata con luce di sincrotrone di energia corrispondente (9 - 15 eV).

Riferimenti

- [1] Y. Hatano, Physics Reports **313** (1999) 109
- [2] C.E. Brion, Y. Iida, J.P. Thomson, Chem. Phys. **101** (1986) 449
- [3] T. Kato, T. Shida, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 6869
- [4] A.W. Potts, D.M.P. Holland, A.B. Trofimov, J. Schirmer, L. Karlsson, K. Siegbahn, J. Phys.B **36** (2003) 3129
- [5] M. N. Piancastelli, P. R. Keller, J. W. Taylor, F. A. Grimm, and T. A. Carlson, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 4235.