

**6P-26****HORMONÁLNE ZMENY V ZRNE JAČMEŇA JARNÉHO (*HORDEUM VULGARE* L.) PO APLIKÁCIÍ ORGANOMINERÁLNYCH KVAPALNÝCH PRÍPRAVKOV****JANETTE MUSILOVÁ, JUDITA BYSTRICKÁ a PAVOL TREBICHALSKÝ***Katedra chémie, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, SPU, tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, SR  
musilova@afnet.uniag.sk*

V príspevku sme zamerali pozornosť na vzťahy medzi hladinami fytohormónov (IAA, ABA, ZEA) v generatívnych orgánoch jačmeňa jarného odrody Jubilant a druhom aplikovaného organominerálneho kvapalného prípravku: Avit 35, Biostimul a Humix Univerzál<sup>1</sup>.

Aplikáciou Avitu 35 sa znížila hladina kyseliny  $\beta$ -indolyloctovej (IAA) v porovnaní s kontrolným variantom (1999: 118,75  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  sušiny; 2001:19,87  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) v rokoch 1999 (40,25  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a 2001 (1,66  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Obdobná bola odzva jačmeňa jarného na aplikáciu Biostimulu, kde sme zvýšenie hladiny IAA zaznamenali iba v r. 1998 (7,29  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Zvýšenie hladiny IAA potláča akumuláciu zeatínu (ZEA). Tento účinok auxínu na hladinu cytokinínov je vždy len dočasný a jeho trvanie zodpovedá dobe nutnej na iniciáciu vlastného morfogenetického procesu<sup>2</sup>. Antagonistický účinok IAA a ZEA sa potvrdil v r. 1998 vo variante ošetrovanom Biostimulom, v r. 1999 vo variante s Avitom 35 a v r. 2001 vo všetkých troch variantoch. K zvýšeniu obsahu ZEA v porovnaní s kontrolným variantom viedla vo všetkých troch rokoch aplikácia Avitu 35. Po aplikácii Humixu Univerzál a Biostimulu sme v týchto variantoch zaznamenali zvýšenie ZEA iba v r. 2001 (kont.: 40,88  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; HU: 43,12  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; B: 46,04  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Taktiež antagonistický je obsah ZEA a ABA. Je známe, že cytokiníny a ABA pôsobia antagonisticky na mnohé procesy (otváranie prieduchov, starnutie pletív, rýchlosť vývinu mladých rastlín), čo koreluje s obsahom oboch fytohormónov v rastlinných pletivách<sup>3</sup>. Endogénna hladina ABA úzko súvisí s iniciáciou dozrievania zrna a jeho predčasným klíčením<sup>3</sup>. Po ošetrovaní jačmeňa jarného organominerálnymi kvapalnými prípravkami obsahovalo zrno všetkých variantov počas všetkých troch rokov (s výnimkou roku 1998 a var. Humix Univerzál: 1,73  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; kont.: 1,33  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) nižší obsah ABA, než zrno kontrolného variantu, pričom uvedený vzájomný vzťah ABA a ZEA sa nepotvrdil v roku 1999 vo variantoch ošetrovaných Humixom Univerzál a Biostimulom.

Je nutné zdôrazniť, že z doposiaľ nadobudnutých výsledkov nie je možné jednoznačne charakterizovať vplyv vybraných organominerálnych kvapalných prípravkov na hormonálne zmeny v zrne jačmeňa jarného.

Stanovenie obsahu endogénnych hormónov sme uskutočnili podľa metodiky Hardin a Stutte a vyhodnotili metódou HPLC.

## LITERATÚRA

1. Musilová J., Bystrická J., Vollmannová A.: Chem. Listy 97, 797 (2003).
2. Kamínek M., Mok D. W. S., Zažímalová E.: *Physiology and Biochemistry of Cytokinins in Plants*. str. 57. The Hague : SPB Acad. Publishing, 1992.
3. Davies P. J.: *Plant Hormones and their Role in Plant Growth and Development*. Str. 494. Martinus Nijhoff, Boston 1987.

**6P-27****VPLYV FENOLICKÝCH ZLÚČENÍN NA ÚRODU A ZVÝŠENIE  $\beta$ -KAROTÉNU V KOREŇOCH MRKVY OBYČAJNEJ (*DAUCUS CAROTA* SUBSP. *SATIVUS*)****JUDITA BYSTRICKÁ, JANETTE MUSILOVÁ a RADOVAN STANOVIČ***Katedra chémie, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, SPU, tr. A. Hlinku 2, 949 01 Nitra, SR  
Judita.Bystricka@uniag.sk*

V príspevku prezentujeme výsledky stanovenia  $\beta$ -karoténu v koreňoch mrkvy po aplikácii fenolických zlúčenín: *o*-pyrokatechol, *m*-rezorcinol, *p*-hydrochinón a do pokusu bola zaradená aj kyselina benzoová a kyselina salicylová.

Stanovenie  $\beta$ -karoténu sa usutočnilo metódou HPLC.

Formovanie a rast koreňov sú stimulované aj niektorými fenolickými zlúčeninami a terpénmi, ktoré pôsobia synergicky spolu s kyselinou indolyloctovou. Rozsah efektu fenolických zlúčenín je funkciou ich štruktúry, koncentrácie a ich pomeru k obsahu kyseliny indolyloctovej. Jednosýtna a dvojsýtna fenoly, napr. kyselina salicylová, stimulujú aktivitu IAA – oxidázy, ktorá pôsobí deštruktívne na kyselinu  $\beta$ -indolyloctovú. Polyfenoly a *o*- a *p*-fenoly a inhibujú aktivitu IAA oxidázy, takže chránia IAA pred oxidáciou a nazývajú sa koreňové kofaktory<sup>1</sup>.

Kyselina benzoová v podstate neovplyvnila dosiahnutú úrodu. Zvýšenie v priemere rokov o 4,4 % je štatisticky nepreukazné. Kyselina salicylová v priemere rokov zvýšila úrodu koreňov o 24,3 % v porovnaní s kontrolnými rastlinami s výnimkou roku 2001 každoročne štatisticky preukazne. Z dvojsýtnych fenolov mal v priemere štyroch rokov najvyšší úrodotvorný efekt *m*-derivát rezorcinol. Úroda koreňa po jeho aplikácii sa zvýšila o 23,5 % oproti kontrole. *Orto* a *para* deriváty zvýšili úrodu len o málo menej výrazne, pyrokatechol o 19,1 % a hydrochinón o 18,4 % oproti vodou ošetrenej kontrole.

Fenolické zlúčeniny, ale aj ďalšia zlúčenina aromatického charakteru, kyselina benzoová, zvýšili obsah  $\beta$ -karoténu v koreňoch mrkvy obyčajnej. Druh fenolickej zlúčeniny výrazne ovplyvňuje jeho akumuláciu v koreňoch: na obsah  $\beta$ -karoténu mal najpriaznivejší vplyv z dvojsýtn-

nych fenolov *m*-derivát rezorcinol, ktorý v priemere rokov štatisticky preukazne zvýšil jeho obsah v porovnaní s kontrolou z hodnoty 154,3 mg.kg<sup>-1</sup> na hodnotu 233,1 mg.kg<sup>-1</sup>. Najvýraznejšie zvýšenie β-karoténu sme dosiahli po aplikácii kyseliny salicylovej, ktorá v priemere štyroch rokov štatisticky preukazne zvýšila β-karotén v koreňoch mrkvy obvyčajnej v porovnaní s kontrolou z hodnoty 154,3 mg.kg<sup>-1</sup> na hodnotu 250,6 mg.kg<sup>-1</sup>.

Je známe, že formovanie úrody ovplyvňuje množstvo faktorov prostredia i vnútorný potenciál rastliny. Preto získané výsledky, napriek tomu, že naznačujú určité vzťahy medzi štruktúrou a úrodou (kvalitou), nemôžu byť jednoznačne prisudzované štruktúre aplikovaných prípravkov. Pôsobením použitých hydroxykyselín sa predĺžovací rast zmenšoval a korene boli hrubšie. Vysvetlenie dávajú závery viacerých autorov<sup>2</sup>.

#### LITERATÚRA

1. Kutina J.: *Regulátory rústu a jejich využití v zemědělství a záhradnictví*. 2. vyd., 416 str. SZN, Praha 1988.
2. Takahaschi N.: *Chemistry of Plant Hormones*. 264 str. CRC Press, Boca Raton 1986.

#### 7P-39

##### KONTAMINÁCIA PÔD V OKOLÍ CHEMICKÉHO PODNIKU CHEMKO STRÁŽSKE

**TOMÁŠ TÓTH<sup>a</sup>, JÁN TOMÁŠ<sup>a</sup>, ALENA VOLLMANNOVÁ<sup>a</sup>, LADISLAV LAHUČKÝ<sup>a</sup>, LADISLAV DUCSAY<sup>b</sup> a LADISLAV VARGA<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Katedra chémie, <sup>b</sup>Katedra agrochémie a výživy rastlín, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Tr. A. Hlinku 2, 949 01 Nitra  
tomas.toth@uniag.sk

Výsledky hodnotenia produkčného potenciálu pôd Slovenska ukazujú, že z celkovej výmery pôd Slovenska máme len 9,2 % vysokoprodukčných, 19,6 % veľmi produkčných a 20 % produkčných. Asi 7,9 % pôd je stredne produkčných, 26,5 % tvoria pôdy málo produkčné, 9,6 % veľmi málo produkčné, 5,2 % pôd je menej vhodných pre poľnohospodárstvo a asi 2,0 % sú pre poľnohospodársku výrobu nevhodné<sup>1</sup>.

Kontaminácia pôd je integrálnou súčasťou životného prostredia, je súčasne aj zdrojom pre znečistenie ostatných zložiek životného prostredia a potravinového reťazca. Kontaminácia rastlín cudzorodými látkami je jedným z hlavných činiteľov, ktoré sa podieľajú na zdravotnom stave obyvateľstva. Z hľadiska záťaže patria k najproblematickejším z anorganických kontaminantov dusičnany a ťažké kovy, z organických polychlórované bifenyly a reziduá chlórovaných pesticídov.

Na Slovensku evidujeme 10 oblastí so silne ohrozeným životným prostredím, medzi ktoré patrí aj Stredozemplínska, nachádzajúca sa na Východoslovenskej nížine<sup>2</sup>. Za hlavný emisný zdroj tuhých a plyných splodín v tomto regióne sú považované tepelná elektrárň Vojany, Chemko Strážske, Chemlon a Chemes Humenné.

V príspevku hodnotíme kontamináciu pôd v okolí chemického podniku Chemko Strážske. Sledovali sme obsahy 7 významných ťažkých kovov na vybraných pestovateľských plochách ako aj v poľnohospodárskych plodinách.

Z hodnotenia obsahu sledovaných ťažkých kovov (Cd, Co, Pb, Ni, Cu, Zn a Cr) v pôdach vyplýva, že obsah kadmia, kobaltu, niklu, olova v tomto regióne je významným kontaminačným faktorom pôdy, ktorý je umocňovaný aj hodnotami pH, ktoré tieto pôdy zaraďujú medzi slabo kyslé pôdy. Zvýšené obsahy ťažkých kovov v pôde tvoria výrazné riziko pre ich input do rastlinných produktov, čo indikuje aj zvýšené obsahy ťažkých kovov v rastlinných komoditách. V dopestovaných obilninách bol zvýšený obsah kadmia, chrómu a olova; v olejninách bol zvýšený obsah olova, niklu a chrómu; v strukovinách sme zaznamenali nadlimitné hodnoty kadmia, olova, niklu, medi, zinku a chrómu.

#### LITERATÚRA

1. Linkeš V.: *Monitoring pôd Slovenskej republiky. Súčasný stav monitorovaných vlastností pôd 1992–1996*, 128 str. VÚPÚ, Bratislava 1997.
2. *Správa o stave životného prostredia v Slovenskej republike v roku 2002*. 248 str. MŽP SR, Bratislava 2002.

#### 7P-40

##### DISTRIBÚCIA MEDI, ZINKU A CHRÓMU STANOVENÁ SELEKTÍVNOU SEKVENČNOU EXTRAKČIOU (SSE)

**JÁN TOMÁŠ<sup>a</sup>, ALENA VOLLMANNOVÁ<sup>a</sup>, TOMÁŠ TÓTH, JANETTE MISILOVÁ, JUDITA BYSTRICKÁ a DANIEL BAJČAN**

Katedra chémie, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, Slovenská poľnohospodárska univerzita, Tr. A. Hlinku 2, 949 76, Nitra, Slovakia  
Jan.Tomas@uniag.sk

SSE vychádza z teoretických výskumov ťažkých kovov v pôde a umožňuje hodnotenie ich väzieb na rôzne pôdne zložky. Ťažké kovy sa v pôde vyskytujú v rôznych väzbách v závislosti od ich vlastností, ale i od pôdnych vlastností, či už v minerálnej alebo aj organickej pôdnej zložke. SSE sa realizuje podľa Ziehena a Brümmera (1989)<sup>1</sup>.

Stanovene distribúcie ťažkých kovov sme uskutočnili

v pôdnych typoch černoze – ČM, čiernica – ČA a hnedozem – HM, kde sme stanovili sedem frakcií u týchto prvkov Cu, Zn a Cr.

Z dosiahnutých výsledkov môžeme uviesť, že meď má vysokú afinitu k organickej hmote a najvyšší podiel je viazaný u frakcii IV, ďalej vo frakcii s amorfnými oxidmi Fe – frakcia V., ako i meď viazaná s dobre kryštalizovanými Fe. Cu sa v pôde pevne viaže vo forme organických chelátov, ktoré patria medzi najstabilnejšie vôbec, ako i vo forme ťažko rozpustných meďnatých solí s organickými kyselinami, ktoré vznikajú v pôde v dôsledku mikrobiálnych pochodov a prestavuje meď reziduálnu<sup>2</sup>. Relatívne vysoký obsah mobilnej Cu v HM zrejme súvisí s vyšším obsahom karbonátov.

Z analýz vyplýva, že Zn je prevažne viazaný v silikátoch v reziduálnej VII. frakcii s podstatným zastúpením viazanej dobre kryštalizovanými oxidmi Fe a organickou hmotou. Aj napriek nestanoviteľným hodnotám mobilnej a ľahko mobilizovateľnej frakcii Zn považujeme za potrebné brať do úvahy a že zinok sa uvoľňuje pri zvetrávaní horniny, nakoľko je rozptýlený v horninotvorných mineráloch, pričom môže byť viazaný na oxidy Mn (v tretej frakcii), ako to vyplýva z výsledkov frakcionácie HM.

Výsledky frakcionácie chrómu preukazujú u troch sledovaných pôd dominantné zastúpenie Cr v VII. reziduálnej frakcii viazanej na kryštalizujúce oxidy Fe od 18 % po 29 %. Z toho vyplýva, že 7,7 až 9,1 % chrómu je vo formách, ktoré sú relatívne stabilné aj keď, za určitých pôdnych podmienok sa chróm v trojmočnej forme, v ktorej je imobilný môže oxidovať na Cr<sup>VI</sup>, mobilný a pre rastliny prístupný<sup>3</sup>.

#### LITERATÚRA

1. Ziehen H., Brummer G. W.: *Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Boden. Mitteil.* s. 505. DBG, 59, 1989.
2. Hegedúsova A.: *Doktorandská dizertačná práca.* KCH SPU v Nitre, Nitra 1998.
3. Ducsay L.: *Ťažké kovy v pôdach a rastlinách. In : Rizikové faktory potravinového reťazca človeka*, str. 7. SPU, Nitra 2000.

#### 7P-41

#### VHODNOSŤ EXTRAČNÝCH ČINIDIEL PRE STANOVENIE MOBILIZOVATEĽNÝCH A MOBILNÝCH FORIEM ŤAŽKÝCH KOVOV

**JÁN TOMÁŠ,<sup>a</sup> ALENA VOLLMANNOVÁ,<sup>a</sup> TOMÁŠ TÓTH,<sup>a</sup> PETER LAZOR,<sup>a</sup> LADISLAV LAHUČKÝ,<sup>a</sup> KLAUDIA PARILÁKOVÁ<sup>b</sup> a JURAJ CHLPÍK<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>Katedra chémie, FBP, <sup>b</sup>Katedra krajinného plánovania a pozemkových úprav, FZaKI, SPU, Tr. A. Hlinku 2, 949

76 2, Nitra, <sup>c</sup>Katedra pedológie a geológie, FAZP, SPU, Tr. A. Hlinku 2, 949 01 Nitra  
Jan.Tomas@uniag.sk

Hodnotenie pôdnej hygieny podľa celkových obsahov ťažkých kovov a podľa obsahu stanovených v 2 M-HNO<sub>3</sub> vychádza z platnej legislatívy SR. Pre posudzovanie pôdnej hygieny sú vhodnejšie mobilné (0,01 M-CaCl<sub>2</sub>) a mobilizovateľné formy (0,05 M-EDTA) ťažkých kovov, ktoré môžu byť potenciálne toxické a sú rozdielnou mierou biopristupné<sup>1</sup>.

Z dosiahnutých výsledkov v 2 M-HNO<sub>3</sub> sa extrahovali veľmi rozdielne množstvá stanovovaných prvkov. Interval rozpustnosti Cu kolíše v intervale 24,6 % v kambizemi pseudoglejovej po 70,6 % v regozemi. Rozdiely sa zistili i v extraktoch 2 M-HNO<sub>3</sub> v rámci rovnakého pôdneho typu, ale rôznych subtypov. Napr. interval rozpustnosti u černoze (ČMm, ČMč, ČM<sup>c</sup>, ČMg, ČMh) varioval od 26,82 % po 54,34 % z celkového obsahu Cu. Najnižší obsah Cu vo výluhu 2 M-HNO<sub>3</sub> sa stanovil v ČM<sup>c</sup>, (významný subtyp ČM, ktorého tmavý A – horizont spĺňa všetky kritéria s výnimkou hrúbky).

Vo výluhu 0,05 M EDTA sa z celkového Cu stanovilo od minima 14,1 % v KMg po 62,2 % v RMa. V rámci rovnakého typu ČM a rôznych subtypov (ČMm, ČMč, ČM<sup>c</sup>, ČMg, ČMh) rovnako vo výluhu EDTA (cit.<sup>2</sup>), ako i vo výluhu 2 M-HNO<sub>3</sub> bol najnižší obsah 16,48 % z celkového obsahu Cu v ČMg a najvyšší v ČM<sup>c</sup> 32,36 %.

V extrakčnom činidle s najnižšou agresivitou 0,01 M-CaCl<sub>2</sub> sa stanovili s výnimkou KMm, ktorá bola ovplyvnená výraznou antropickou imisnou záťažou (Stredný Spiš v okolí KO Krompachy), relatívne významné množstvá od 0,9 % v LMg po 4,99 v HMč Cu. Podľa rovnakých pôdnych typov a ich subtypov, napr. ČM sa zistilo od 1,53 v ČMg po 4,65 z celkového obsahu mobilnej formy Cu.

Z hľadiska biopristupnosti sú rozhodujúce mobilizovateľné a mobilné formy ťažkých kovov. Prevládajúce poradie v hodnotených pôdnych typoch a subtypoch mobilizujúcich foriem ťažkých kovov je Cu > Cd > Pb > Zn > Cr. Na niektorých pôdach je vymenené poradie na prvých dvoch miestach (Cd > Cu), resp. Pb > Cd pri najnižšej percentuálnej vyluhovateľnosti Cr, ktorá je bez výnimky najnižšia vo všetkých pôdach.

Význam stanovovania mobilných foriem ťažkých kovov (vo výluhu 0,01 M-CaCl<sub>2</sub>) považujeme za problematické predovšetkým pre veľmi nízke obsahy, čiastočne aj stopové, a pod hranicou stanoviteľnosti dostupnými technikami.

#### LITERATÚRA

1. Bajčan D.: *Influence of the Application of Calcium and Magnesium Fertilizers and Zeolite on Resorption of Heavy Metals.* In: MendelNet '03. str. 1. AF MZLU, Brno 2003.
2. Zima M.: *Concentration and Accumulation of Cadmium and Lead in Organs of Helianthus Tuberosus L. Affected by EDTA.* In: *Foreign Substances in the Environment.* str. 232. Nitra 2002.

**8L-16**  
**STATICÁ A ČASOVO ROZLIŠENÁ FEMTO-  
 SEKUNDOVÁ OPTICKÁ SPEKTROSKOPIA  
 POLYTIOFÉNOV**

**IGNÁC BUGÁR<sup>a</sup>, DUŠAN VELIČ<sup>a,b</sup>, MICHAL  
 ŽITŇAN<sup>b</sup>, PETER CHANDOGA<sup>b</sup>, MONIKA  
 ARANYOSIOVÁ<sup>b</sup> a GABRIEL ČÍK<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, <sup>b</sup>Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina CH1, 842 15 Bratislava, <sup>c</sup>Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava  
 bugar@ilc.sk, velic@prifuk.uniba.sk, gabriel.cik@stuba.sk

Práca je zameraná na vyšetovanie štrukturálnych vlastností polytiofénových vzoriek na základe metód optickej spektroskopie. V posledných desaťročiach vznikol rad teoretických a experimentálnych prác, ktoré poukázali na úzke spojenie medzi štruktúrou polymérov a ich elektro-magneto-optickými vlastnosťami<sup>1,2</sup>. Ukázalo sa, že odlišné optické diagnostické metódy sú vhodné na vyšetovanie štruktúry na rôznych úrovniach. Študovali sa optické vlastnosti dvoch typov poly(3-dodecyltiofénu) (P1, P2), ktoré sa líšili v percentuálnom zastúpení regioregulárnych oblastí (61 %, 74 %) na polymérnom reťazci. Materiály P1 a P2 boli vyšetované v roztoku aj vo forme tenkého filmu nanosenom na kremenej podložke. Všetky vzorky boli premerané pomocou statickej absorpčnej a fluorescenčnej spektroskopie, pomocou statickej infračervenej spektroskopie a pomocou časovo rozlíšenej fluorescenčnej spektroskopie. Všetky použité metódy sa ukázali byť citlivé na regioregularitu skúmaných polymérov. Najvýznamnejšie výsledky dávali merania časovo rozlíšenej fluorescenčnej spektroskopie, ktorá umožňuje merať veľmi rýchle deje až na úrovni femtosekúnd<sup>3</sup>. Časovo a frekvenčne rozlíšená fluorescenčná spektroskopía využívajúca femtosekundové laserové impulzy (fluorescence up conversion) dáva detailnejší obraz o excitovanom stave ako metódy statickej spektroskopie. Na základe analýzy závislosti relaxačného času od vlnovej dĺžky fluorescencie bola navrhnutá predstava, ktorá je založená na putovaní excitácie medzi totálne regioregulárnymi segmentami polymérneho reťazca<sup>4</sup>. Tuholátkové vzorky vykazovali 3 až 5 násobne rýchlejšie relaxačné časy v pikosekundovej oblasti ako polymérne roztoky. Na základe získaných výsledkov sa dá predpokladať, že v prípade tuholátkových vzoriek treba rátať s putovaním excitácie aj medzi susednými reťazcami, spôsobujúcimi rýchlejšiu relaxáciu excitovaného stavu. Časovo rozlíšená fluorescenčná spektroskopía umožnila poukázat' na odlišnosti štruktúry „svietiacich“ polymérov aj v tých prípadoch, kde výsledky v statických podmienkach boli skoro rovnaké.

*Táto práca vznikla s podporou grantu agentúry VE-*

*GA číslo 1/0216/03.*

LITERATÚRA

1. Heeger A. J.: Sol. St. Com. 107, 673 (1998).
2. Chan H. S. O., Ng S. C.: Prog. Polym. Sci. 23, 1167 (1998).
3. Bugár I., Kováč J., Matuszka K., Lukeš V., Čík G.: Las. Phys. 14, 527 (2004).
4. Brunner K., Tortschanoff A., Warmuth Ch., Bassler H., Kauffmann H. F.: J. Phys. Chem. B 104, 3781 (2000).

**8P-29**  
**EXPERIMENTÁLNE A TEORETICKÉ ŠTÚDIUM  
 Co<sup>III</sup> KOMPLEXOV**

**MONIKA ARANYOSIOVÁ, OEGA  
 VOLLÁROVÁ, JÁN BENKO a IVAN ČERNUŠÁK**

Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, SK-84215 Bratislava, Slovenská republika  
 aranyosiova@fns.uniba.sk

Pri kinetickom štúdiu oxidácie tiolátových komplexov  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{XCH}_2\text{CH}(\text{COO})\text{NH}_2]^+$  a  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{XCH}_2\text{COO}]^+$  (en = -NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-, X = S, SO, SO<sub>2</sub>) v zmesnom prostredí voda-acetonitril sa zistil špecifický vplyv rozpúšťadla<sup>1</sup>. Reakcie prebiehali S<sub>N</sub>2 mechanizmom spojeným s prenosom kyslíka oxidačného činidla na síru tiolátového ligandu za vzniku sulfenátu a sulfínato produktov<sup>2</sup>. Termodynamické prenosové funkcie  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$  a  $T\Delta_r S^\circ$  ako aj kinetické výsledky ukázali zmenu reaktivity tiolátových komplexov v oxidovaných formách v porovnaní s neoxidovanými. Pri oxidácii nedochádza k zmene celkového náboja komplexného iónu, ale len k zmene nábojovej hustoty na lokálnych častiach koordinačnej sféry komplexného iónu, ktoré boli v niektorých prípadoch rozhodujúce. Teoretické DFT-B3LYP/LANL2DZ výpočty geometrie a rozloženia náboja na atómoch komplexného iónu ukázali možnosť tvorby vnútramolekulovej vodíkovej väzby medzi NH<sub>2</sub> skupinou etyléndiamínového (prípadne tiolátového) ligandu a kyslíkom z karboxylovej skupiny ako aj s kyslíkom viazaným na síru oxidovaných foriem tiolátových komplexov. Porovnaním vypočítaných harmonických IČ spektier s experimentálnymi výsledkami sa zistila vo väčšine prípadov dobrá zhoda a potvrdila sa prítomnosť vnútramolekulovej vodíkovej väzby. Informácie o solvatacii získané pomocou termodynamických prenosových funkcií ukázali, že v zmesnom prostredí voda – acetonitril sú protným rozpúšťadlom vodou preferenčne solvatované skupiny COO a SO, ktorých kyslík podľa výpočtov v plynnej fáze tvorí vnútramolekulovú vodíkovú väzbu pričom interakcia s voľnou karboxylovou skupinou je dominantná. Výsledky

z UV-VIS spektier korešpondujú so získanými výsledkami prenosových funkcií. Absorpčný pás komplexu bez COO skupiny LMCT2 (Co-S-O) sa posunul o 28 nm k nižším vlnovým dĺžkam so zmenou prostredia od acetonitrilu (rozpušťaadlo bez vodíkových väzieb) po čistú vodu. Pre komplex s COO skupinou bol pozorovaný hypsochrómny posun LCTM2 pásu o 16 nm, čo zodpovedá menšej energii. Pravdepodobne je to dané prítomnosťou COO skupiny v koordinačnej sfére komplexného iónu, ktorá je na základe hodnôt  $\Delta\epsilon$ ,  $G^{\circ}$  dominantná pri solvácii vodou.

## LITERATÚRA

1. Aranyosiová M., Benko J., Vollárová O.: Int. J. Chem. Kin. 36, 34 (2004).
2. Aranyosiová M., Vollárová O., Benko J.: Chem. Listy 96, 533 (2002).
3. Vollárová O., Benko J., Aranyosiová M., Gritzner G.: Trans. Metal. Chem. 28, 722 (2003).

## 8P-30

## ŠTÚDIUM CHEMICKÉJ MODIFIKÁCIE ZEOLITOV METÓDOU HMOTNOSTNEJ SPEKTROMETRIE SEKUNDÁRNYCH IÓNOV

**JANA OSLANSKÁ<sup>a</sup>, MONIKA ARANYOSIOVÁ<sup>a</sup>, EVA CHMIELEWSKA<sup>a</sup>, DUŠAN CHORVÁT<sup>b</sup> a DUŠAN VELIČ<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava,

<sup>b</sup>Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3,

812 19 Bratislava

velic@fns.uniba.sk, velic@ilc.sk

Zeolity tvoria najväčšiu skupinu hydratovaných hliníto-kremičitanov s vymeniteľnými kationmi alkalických kovov a alkalických zemín<sup>1,2</sup>. Základnou štruktúrnou jednotkou sú tetraédre  $\text{SiO}_4^{4-}$  a  $\text{AlO}_4^{5-}$  pospájané do priestorových útvarov. Dutiny kryštálovej štruktúry obsahujú jedno až dvojnásobné kationy obklopené molekulami vody. Selektívne a špecifické sorpčné vlastnosti zeolitov tvoria základ pre ich využitie najmä ako katalyzátory, adsorbenty a iónomeniče. Termická a chemická modifikácia vedie k zlepšeniu sorpčných a katalytických vlastností zeolitov. Chemicky je možné povrch zeolitov modifikovať naviazaním rôznych funkčných skupín. Skúmali sa dva typy modifikovaných zeolitov – hydrofobizovaný, s naviazanou skupinou  $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}^+$  a karbonizovaný, ktorý vznikol termickou úpravou hydrofobizovaného zeolitu pri 600 °C. Cieľom experimentu bolo zistiť mieru zachovania funkčnej skupiny  $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}^+$  a teda aj špecifických sorpčných vlastností hydrofobizovaného zeolitu po termickej úprave metódou hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov<sup>3</sup>. Touto technikou sa namerajú hmotnostné spektrá s vysokým rozlíšením a dvojrozmerné zobrazenia distribúcie

vybraných prvkov, molekúl a fragmentov<sup>4</sup> na povrchu hydrofobizovaného a karbonizovaného zeolitu. Prítomnosť hydrofóbnej funkčnej skupiny  $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}^+$  ( $m/z = 270,3$ ) sa u hydrofobizovaného zeolitu potvrdila analýzou hmotnostného spektra, ktoré obsahuje píky tejto skupiny a jej fragmentov, fragmentov rôznych naadsorbovaných látok a základných prvkov štruktúry zeolitu Al, Si, Na a K. Hydrofóbna funkčná skupina  $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}^+$  sa po termickej úprave nezachovala. Hmotnostné spektrum karbonizovaného zeolitu obsahuje okrem píkov základných prvkov aj fragmenty naadsorbovaných látok, pík pri  $m/z = 270,3$  chýba. Touto modifikáciou sa pravdepodobne zmenili aj selektívne sorpčné vlastnosti zeolitu.

Táto práca vznikla s podporou grantu agentúry VEGA číslo 1/0216/03.

## LITERATÚRA

1. Bowman R. S., Hunter D. B., Sullivan E. J.: Clays and Clay Min. 45, 42 (1997).
2. Voltolini M., Artioli G., Morget M.: Microp. Mesop. Mat. 61, 79 (2003).
3. Walker A. V., Winograd N.: Appl. Surf. Sci. 9233, 1 (2003).
4. Van Ham R., Van Vaeck L., Adriaens A., Adams F.: Anal. Chim. Acta 500, 259 (2003).

## 9L-20

## PROFILOVANÉ A DUTÉ POLYESTEROVÉ VLÁKNA V KOMPOZITOCH

**ANNA MURÁROVÁ<sup>a</sup>, MARTIN JAMBRICH<sup>b</sup> a ANDREJ RUSÁK<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, <sup>b</sup>Fakulta priemyselných technológií TnU A. D. v Trenčine, T. Vansovej 1054/45, 02132 Púchov  
anna.murarova@stuba.sk

Profilované a duté vlákna majú makromorfologickú štruktúru, ktorá ich predurčuje na aplikácie do rôznych kompozitných materiálov, v ktorých sa využijú špeciálne vlastnosti týchto vlákien. V príspevku sa hodnotia najmä tepelné charakteristiky kompozitnej textilnej vrstvy zloženej z profilovaných a dutých vlákien s vysokou retenciou vzduchu. Vysoká retencia vzduchu vo vláknovom skelete zabezpečuje vysoký odpor prestupu tepla vedením a žiarením. Ukázalo sa, že vlákna profilované a duté so svojimi povrchovými, retenčnými, transportnými a mechanicko-relaxačnými vlastnosťami zabezpečujú vynikajúci teplotný a armovaní manažment v kompozite.

Príspevok vznikol v rámci riešenia projektu APVT 20-010102 a VEGA 1/9147/02.

## LITERATÚRA

1. Murárová A., Jambrich M., Zamboj I., Reviřáková J.: Influence of the Fibre Macromorphology on the Adhesive Strength 47(6) 356 (1993).
2. Hes L.: 5<sup>th</sup> International Conference TEXSCI 2003, Liberec 2003.
3. Murárová A., Jambrich M., Křiřtovič M.: Selected Properties of Jersey Knitted Fabrics Made of Cotton/PP Blend 49 (7) 377 (2000).

## 9P-24

**K PROBLÉMU SPONTÁNNÍ PŘEMĚNY KONFORMACE GLOBULÁRNÍ BÍLKOVINY PRION**

ANTONÍN GALATÍK

*HYPPO, výzkum a výroba biopolymerů, Olbrachtova 1193, 765 02 Otrokovice  
galatik@centrum.cz*

V teorii Prusiner a Gajduska<sup>1,2</sup> o přenosných spongioformních encefalopatiích (TSE) je navržen nový mechanismus patogenese, katalyticky podporovaná spontánní transformace prostorové struktury polypeptidických řetězců určité globulární bílkoviny neuronů, nazvané prion. Předpokládá se, že molekula bílkoviny prionu s nesprávnou konformací (Pr<sup>Sc</sup>) v neuronové buňce může autokatalyticky vyvolat spontánní přeměnu konformace (Pr<sup>C</sup>) ostatních prionových molekul na změněnou formu Pr<sup>Sc</sup>. Obtíže s vysvětlením přenosu intaktní polymerní bílkovinné molekuly Pr<sup>Sc</sup> z potravy do mozkové tkáně se obchází experimentem používajícím tzv. bioassay, originální techniku „přenosu infekce“ – implantací vzorku z nemocné tkáně do mozku pokusného zvířete. Procesy strukturní transformace u makromolekul mohou nastávat spontánně, jsou-li vytvořeny vhodné podmínky a změna konformace je doprovázena určitým zvýšením stabilizační energie a růstem konformační entropie v souladu se zákony termodynamiky.

Jak je obecně známo, konformační entropie je přímo úměrná počtu možných konfigurací ( $W$ ) u všech elementárních úseků polymerní molekuly<sup>5</sup>. Protážením struktury prionů Pr<sup>C</sup> na konformaci  $\beta$ -sheet, nastane zvýšení rigidity polymerního řetězce a omezí se počet možných molekulárních konfigurací mnoha jeho elementárních úseků. Dále nastane částečná dehydratace molekul, (zvýšení koncentrace bílkoviny) protože více uspořádaná  $\beta$ -konformace má omezenější možnost vazby vody. Nově vytvořená konformace musí zaujmout velmi přesné torsní úhly amidických skupin na alfa uhlících. V původní neuspořádané struktuře byla značná volnost rotace na amidické i karbonylové skupině. V  $\alpha$ -helixu jsou torsní úhly peptidických skupin více omezeny do oblasti negativních úhlů. A v protažené  $\beta$ -konformaci musí torsní úhly zaujmout téměř přesnou hodnotu  $-140^\circ$  (na dusíku) a  $+130^\circ$  (na karbonylu). Konforma-

ce  $\beta$  nacházející se v Pr<sup>Sc</sup> jsou antiparalelního typu, což navíc vyžaduje aby se vždy dva a dva protažené úseky polymerního řetězce přesně otočily opačným směrem. Stabilizující vodíkové vazby se zde musí vytvářet mezi odlišnými segmenty polypeptidu, zatímco v neprotazených  $\alpha$ -konformacích jsou vytvářeny v jednom elementárním segmentu polypeptidického řetězce.

V důsledku takové transformace se 41 % elementárních úseků prionových molekul má nově uspořádat do konformace  $\beta$ -sheet kde je téměř nulová volnost rotačního pohybu na torsních úhlech alfa uhlíků a zcela se zabrzdí translační pohyb, jež v původním  $\alpha$ -helixu, ale zejména v neuspořádané konformaci byl relativně volný. Transformace tak nepochybně musí vyvolat významné zmenšení počtu molekulárních konfigurací v konečné konformaci ( $W_F$ ), ve srovnání s původním stavem  $W_I$ . Vyjádřeno matematicky,  $W_F \ll W_I$ . Výsledná hodnota výrazu získá nutně záporné znaménko, neboť  $W_F/W_I < 1$  a proto  $\ln W_F/W_I < 0$ . Po dosazení do Boltzmanova vztahu vychází pro hypotetickou transformaci podle teorie<sup>1,2</sup> nepochybně záporná změna entropie,  $\Delta S = k_B \ln(W_F/W_I) < 0$ . V transformačním procesu předpokládaném teorií TSE se celková entropie prionových molekul jednoznačně zmenší. To je ale matematický důkaz nemožnosti<sup>3-6,9</sup> spontánních strukturních přeměn.

Spontánní změna konformace prionů ve směru navrženém teorií TSE zřejmě odporuje termodynamickým zákonům, nelze ji experimentálně realizovat a proto ani změřit její kinetiku nebo termodynamické parametry. Naopak procesy které spontánně probíhají opačně než předpokládá teorie TSE, tedy změny polymerní molekuly z protažené struktury na „smrštěnou“, jsou u bílkovin časté a dobře známé. Obvykle byly studovány pod názvem „denaturace bílkovin“, na příklad transformace kolagen-želatina<sup>11</sup> nebo proces smrštění keratinu vlny při zahřívání v prostředí činidel štěpících disulfidické vazby<sup>12</sup>. Výrobci hedvábí i vlny odedávna znají nežádoucí smrštění vláken bílkoviny v horkém roztoku alkalického mýdla. Takové transformace může vyvolat i horká voda, nebo roztoky hydrotrpního činidla (přerušujícího vodíkové stabilizující vazby), např. močoviny, kyselin nebo alkalií. U enzymů to někdy vede k nevratné deaktivaci, změní-li se konformace v blízkosti aktivního centra<sup>13</sup>.

Polypeptidické řetězce některých proteinů mohou být jednosměrně orientovány tahovou deformací a pak studovány vzniklé prodloužené molekulární konformace. Proces prodloužení je tedy modelem transformace předpokládané prionovou infekční teorií, uspořádání polymeru se zde také mění směrem k prodlouženým konformacím. Jak ukázal Flory<sup>14</sup>, pro hydratovanou bílkovinu elastin platí dobře teorie kaučukové elasticity. Elastin je tvořen tropoelastinovými jednotkami, podobnými globulárním prionovým proteinům s převládající neuspořádanou konformací tzv. statistického klubka (random coil). Naproti tomu v bílkovině keratinu se vydloužené konformace stabilizují na formu  $\beta$ -sheet, neboť to umožňuje polární charakter aminokyselin a obsah rekuperujících se disulfidických

vazeb. V menším intervalu deformací je proces vratný podle Floryho rovnice i u tepelně denaturovaného kolagenu, nebo u keratinu v roztocích hydroxidů. Toho bylo v minulosti využito pro měření kinetiky síťování kolagenu kůže při činění<sup>15</sup> nebo rychlosti štěpení disulfidických vazeb keratinu<sup>16</sup>. Tyto experimenty ukázaly, že vznik protažené konformace je náročný na spotřebu energie a že v celkové změně konformační energie u protažených bílkovin převládá entropická složka.

U procesů inverzních k teorii TSE, tj. spontánních transformací makromolekul vedoucích ke zrušení  $\beta$ -konformace, byla termodynamika mnohokrát spolehlivě změněna. Popsané údaje, např. přehled<sup>17</sup>, ukazují, že u typické  $\beta$ -bílkoviny je změna konformace na neprotažené statistické klubko doprovázena zvětšením stabilizující energie o 40 až 90 kJ.mol<sup>-1</sup> a velkou kladnou změnou entalpie (*TDS*) o více než 500 kJ.mol<sup>-1</sup>. Tyto údaje, vzaty s opačným znaménkem, proto mohou sloužit jako téměř přesný odhad změn termodynamických parametrů, při transformaci prionů podle teorie TSE.

Energeticky náročná transformace, doprovázená významným poklesem entropie, jakou navrhuje teorie TSE, nemůže probíhat spontánně ani být katalyzována, odporovalo by to platným a prokázaným zákonům termodynamiky. Jinými slovy, teorie TSE obsahuje stejnou chybu, jako „termodynamické“ perpetuum mobile. Ve fyzice se někdy nazývá Maxwellův šotek, podle pověsné chybné úvahy jinak velkého fyzika Maxwella, který se pokusil vysvětlit tehdy neobjasněný jev radioaktivity hypotetickou schopností některých nerostů měnit teplo okolí na elektromagnetické záření.

Vědecká teorie je přijatelná jen pokud neprotiřečí platnému přírodnímu zákonu. Samovolná transformace neuspořádané, anebo i  $\alpha$ -helikální struktury na  $\beta$ -sheet je podobná videoklipu pádu a rozbití sklenice promítanému pozpátku. V buněčné syntéze globulárních bílkovin s protaženou konformací je využíván sofistikovaný mechanismus chaperoninů, označovaných jako „folding machine“, který potřebuje genetickou informaci a spotřebuje energii.

Jediná změna konformace, která by mohla v prionech probíhat spontánně v souladu se zákony termodynamiky, je opačná než předpokládá teorie TSE, (tedy transformace Pr<sup>Sc</sup> na Pr<sup>C</sup>), tu by doprovázelo uvolnění energie a vzrůst entropie. Takový proces však v mechanismu patogenese nemá smysl, „infekční“ priony by se jím spontánně měnily na fyziologicky normální, jaké jsou běžně přítomné ve zdravých neuronových buňkách.

#### LITERATURA

1. Gajdusek D. M., Gibbs C. J. Jr., Asher M. P., Alpers E., Beck P. M., Matthews W. B.: *Science* 161, 388 (1968).
2. Prusiner S. B.: *Science* 278, 245 (1997).
3. Clausius R.: (Poggendorff) *Ann. Der Phys. und Chem.* 125, 353 (1865).
4. Styr D. F.: *Am. J. Phys.* 68, 1090 (2000).

5. McGlashan M. L. (ed.): *Chemical Thermodynamics*, Str. 111. Academic Press, New York (1979).
6. Huang Z., Gabriel J.-M., Baldwin M. A., Fletterick R. J., Prusiner S. B. a Cohen F. E.: *Proc. Natl. Acad. Sci.* 91, 7139 (1994).
7. Brown P., Liberski P. P., Wolff A., Gajdusek D. C.: *J. Infectious Diseases* 161, 467 (1990).
8. Greenberg A., Brenman C. M., Liebman J. F. (eds.): *Biochemistry and Material Science*. Wiley, New York (2000).
9. Galatík A., Blažej A.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 45, 628 (1980).
10. Ranson N. A., White H. E., Saibil H. R.: *Biochem. J.* 333, 233 (1988).
11. Tanzer M. L., in: *Collagen*, (Ramachandran G. N., ed.), str. 137. Plenum Press, New York (1976).
12. Weigman H. D., Rosenfeld L.: *The Chemistry of Sulfides*, (Tobolsky A. V., ed.). Interscience, New York (1968).
13. Itzhaki L. S., Otzen D. E., Fersht, A. R.: *J. Mol. Biol.* 254, 260 (1995).
14. Flory P. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5222 (1956).
15. Wiederhorn N. M., Reardon G. V.: *J. Polymer. Sci.* 9, 315 (1952).
16. Galatík A., Blažej A.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 41, 2289 (1975).
17. Tanford C.: *Adv. Protein Chem.* 24, 1 (1970).
18. Galatík A., 2002, Transmissible Spongiform Encephalopathy, Theory with Maxwell Demon, <http://bse.airtime.co.uk/intermediate.html>.
19. Dvornic P. R., Tomalia D. A.: *Poly(amidoamine) Dendrimers*. Oxford University Press, Oxford (1999).

#### 15L-13

#### FLUORESCENČNÁ DYNAMIKA MOLEKULY KUMARÍNU C-522 V ŠTRUKTÚRACH VRSTEVNATÝCH HLINITOKREMIČITANOV

JURAJ BDŽOCH<sup>a</sup>, IGNÁC BUGÁR<sup>b</sup>, DUŠAN CHORVÁT<sup>b</sup> a DUŠAN VELIČ<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava <sup>b</sup>Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava  
velic@ilc.sk, bugar@ilc.sk

V súčasnosti sú rôzne typy hlinitokremičitanov veľmi intenzívne študovanou oblasťou chémie, najmä kvôli ich vysokej katalytickej aktivite a tiež pre schopnosť tvorby molekulových sít<sup>1</sup>. Tieto vlastnosti sú podmienené štruktúrou dutín vyskytujúcich sa v ich štruktúre<sup>2</sup>. Vplyv štruktúry konkrétneho hlinitokremičitanu, smektitu, bol študovaný statickou a časovo rozlíšenou fluorescenčnou spektroskopiou. Študovaným hlinitokremičitanom bola frakcia bentonitu s rozmermi častíc < 2  $\mu$ m vo forme dioktahed-

rálneho smektitu. Na meranie časovo rozlíšenej fluorescence bol použitý femtosekundový titán-zafirový laser (TiF50) v spojení s upkonverzným fluorescenčným spektrometrom CDP FOG 100 s rozlišovacou schopnosťou 150 fs. Prvotná charakterizácia látok bola uskutočnená statickými meraniami. Smektity tvoria fluorescenciu vzorky žiarivé pozadie, čo je pravdepodobne spôsobené rozptylom svetla na ich pomerne veľkých časticiach. Ukázalo sa však, že v oblasti maxima emisie kumarínu, medzi 500–540 nm, sa nachádza minimum rušivých interferencií pochádzajúcich od smektitu. V prítomnosti nadbytku smektitov sa rozptyľuje dopadajúce žiarenie a tak pozorujeme akoby úbytok intenzity excitujúceho aj emitovaného žiarenia, čo sa prejaví znížením intenzity fluorescence. Pokles intenzity má lineárny priebeh. Zároveň bol pozorovaný malý posun fluorescenčného píku, naznačujúci interakciu smektitu s kumaríni. Definitívna odpoveď na otázku, či a ako smektity s kumarínmi navzájom interagujú sa očakáva od časovo rozlíšeného experimentu. V časovo rozlíšených experimentoch sa sledovala dynamika poklesu fluorescenčnej intenzity nasýteného vodného roztoku kumarínu a systému voda-smektit-kumarín. Daný časovo rozlíšený priebeh v rozsahu 50 ps bol fitovaný monoexponenciálnou funkciou. Relaxačný čas  $\tau_1$  kumarínu v čistej vode je  $0,62 \pm 0,16$  ps, v prítomnosti smektitu však dosahuje hodnotu  $3,53 \pm 0,6$  ps, čo jednoznačne poukazuje na interakciu molekuly s prostredím.

*Táto práca vznikla s podporou grantu agentúry VEGA číslo 1/0216/03.*

#### LITERATÚRA

1. Lakowicz J. R.: *Principles of Fluorescence Spectroscopy SE*. Kluwer Academic/Plenum publishers, New York 1999.
2. Corma A.: Chem. Rev. 97, 2373 (1997).

#### 15L-14

#### DIAGNOSTIKA FÁZY LASEROVÝCH IMPULZOV V MOLEKULOVEJ SPEKTROSKOPII

**ATTILA GAÁL<sup>a</sup>, IGNÁC BUGÁR<sup>b</sup>, DUŠAN CHORVÁT<sup>b</sup> a DUŠAN VELIČ<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká Fakulta UK, Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava,

<sup>b</sup>Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 842 15 Bratislava

velic@fns.uniba.sk, bugar@ilc.sk

V procese tvorby a rozpadu chemických väzieb hrá dôležitú úlohu nie len amplitúda, ale aj fáza vlnových funkcií energetických stavov, čiže ich koherentné vlastnosti<sup>1</sup>. Nájst' správne vlastnosti funkcií pre daný chemický proces znamená tvarovať fázu, čiže časovú závislosť frekvencie<sup>2</sup>. Z teoretického hľadiska sa dá predpovedať tvar optimálneho laserového pulzu, ako riešenie časovo závislej Schrödingerovej rovnice<sup>3</sup>. Aby sa dalo získať riešenie pomocou experimentu, treba spraviť komplexnú diagnostiku amplitúdy a fázy optimálneho impulzu. Cieľom tejto práce je využitie zariadenia SPIDER na komplexnú diagnostiku femtosekundových laserových pulzov pri zmene ich vlastností prechodom cez rôzne prostredia. Princíp operácie nazývaný SPIDER (Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction) je založená na (Spectral Shearing Interferometry) interferencii dvoch navzájom frekvenčne posunutých replík testovaných pulzov v spektrometri. Nezávisle merané pulzové spektrá po Fourierovej transformácii charakterizujú fázu aj amplitúdu. Dve časovo oneskorené, ale totožné repliky sú miešané s dlhším pulzom v nelineárnom kryštáli. Dlhší pulz je frekvenčne posunutý o rôznu frekvenciu prislúchajúcu aktuálnej frekvencii rozťahnutého pulzu, teda sú spektrálne posunuté. Stredná frekvencia konvertovaných pulzov je blízka  $2\omega_0$ , kde  $\omega_0$  je stredná frekvencia skúmaného pulzu. Vychádzajúci signál  $S(\omega_c)$  zo spektrometra je popísaný rovnicou  $S(\omega_c) = |E(\omega_c)|^2 + |E(\omega_c + \Omega)|^2 + 2|E(\omega_c)/|E(\omega_c + \Omega)| \cdot \cos[\Phi_\omega(\omega_c + \Omega) - \Phi_\omega(\omega_c) + \omega_c\tau]$ , kde  $E(\omega_c)$  je komplexná reprezentácia elektrickej zložky skúmaného pulzu,  $\tau$  je oneskorenie medzi dvomi replikami. Prvé dva výrazy napravo udávajú individuálne spektrá testovaných pulzov a ich oneskorených replík. Tretí výraz udáva spektrálnu fázu vo forme fázového rozdielu medzi komponentami rozdielom  $\Omega$ . Amplitúda je objasnená z odmocniny spektrálnej intenzity nezávisle registrovaného pulzu<sup>4</sup>. Získanie spektrálnej fázy prebieha cez priamu neiteratívnu metódu na báze Fourierovej transformácie využívajúcu SPIDER signál a spektrum pôvodného pulzu.

*Táto práca vznikla s podporou grantu agentúry VEGA číslo 1/0216/03.*

#### LITERATÚRA

1. Vajda S., Bartelt A., Kaposta E., Leisner T., Lupulescu C., Minemoto S., Rosendo-Francisco P., Wöste L.: Chem. Phys. 267, 231 (2001).
2. Rabitz H.: Science 299, 525 (2003).
3. Chantal D., Full J., Gonzáles L., Lupulescu C., Manz J., Merli A., Vajda S., Wöste L.: Science 299, 536 (2003).
4. Wong, V., Walmsley A.: Opt. Lett. 19, 287 (1994).