

Translační difuze

difusní koeficient D

frikční koeficient f

$$D = RT/f$$

pro kulovitou částici

$$f_0 = 6\pi\eta_0 r N_A$$

$$v_M = 4\pi r^3/3 = M_r V/N_A \quad r = \sqrt[3]{(3 M_r V / 4\pi N_A)}$$

v_M - objem molekuly, V = molární specifický objem

reálná molekula f

$$F \text{ (frikční poměr)} = f/f_0 \ni 1 - 3$$

odhad a:b, vliv hydratace - nejednoznačné

Rotační difuze

koeficient rotační difuze Θ

kulovitá nehydratovaná částice $\Theta_0 = RT/8\pi\eta_0 N_A r^3$ Perrin

relaxační čas τ $\Theta = f(1/\tau)$

pro asymetrickou částici Θ_a, Θ_b (ev. Θ_c) a τ_a, τ_b (ev. τ_c)

$$1/\tau_{rh} = (1/\tau_a + 1/\tau_b + 1/\tau_c)/3$$

relaxační techniky: jednotná orientace se rozvolňuje

orientace vnější silou - dvojlom za toku - tečná síla v rychlostním gradientu
dielektrická disperse - dipóly v el. poli

výběr stejně orientovaných molekul - polarisace fluorescence

$$p = (F_{\parallel} - F_{\perp})/(F_{\parallel} + F_{\perp})$$

$$a = (F_{\perp} - F_{\parallel})/(F_{\perp} + 2F_{\parallel})$$

$$1/p = f(T/\eta_0)$$

$$k = \tau_{exc}/\tau_{rh}$$

$$a_t = a_0 \cdot e^{-3t/\tau}$$

$$\ln a_t = -3t/\tau \ln a_0$$

Harding $\Lambda = 3 [\eta] \cdot \eta_0 \cdot M_r / \tau_{th} R T$

