

Translační difuze

difusní koeficient D

frikční koeficient f

$$D = RT/f$$

pro kulovitou částici teoreticky

Stokes

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

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

v_M - objem molekuly, V = molární specifický objem

reálná molekula – určení f

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

umožňuje odhad a:b, vliv hydratace - nejednoznačné

Měření D :

nádobky oddělené diafragmou – stanovení dm/dt

Fick $dm/dt = -D \cdot dc/dx \cdot A$

Rotační difuze

koeficient rotační difuze Θ

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

relaxační čas τ_r $\Theta = f(1/\tau_r)$
 pohyblivost kolem 3 os (obvykle stačí 2)

pro asymetrickou částici Θ_a, Θ_b (ev. Θ_c) a τ_{ra}, τ_{rb} (ev. τ_c)

$$1/\tau_{rh} = (1/\tau_{ra} + 1/\tau_{rb} + 1/\tau_{rc})/3$$

Měření τ_r

relaxační techniky: jednotná orientace se rozvolňuje

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

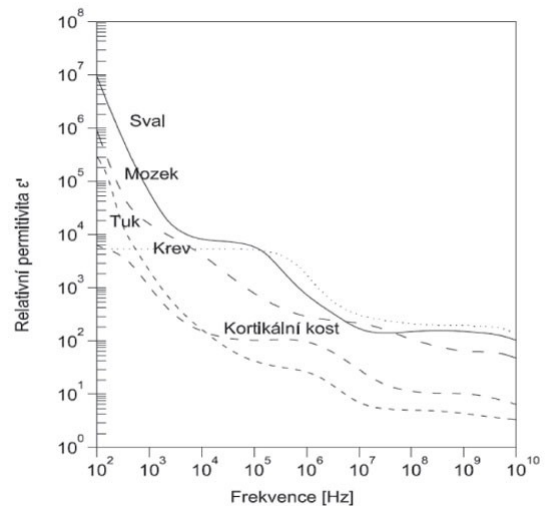
Dielektrická disperze – určení permitivity ϵ

$$\epsilon_{rel} = C/C_0 \text{ (vakuum, prakt. vzduch)}$$

Impedance $Z = 1/i.\omega.\epsilon.C_0$

$$\epsilon_{rel} = f(\log \omega)$$

$$\tau = f(1/\omega) \text{ pro p\u016flvlnu}$$



výběr stejně orientovaných molekul - polarisace fluorescence

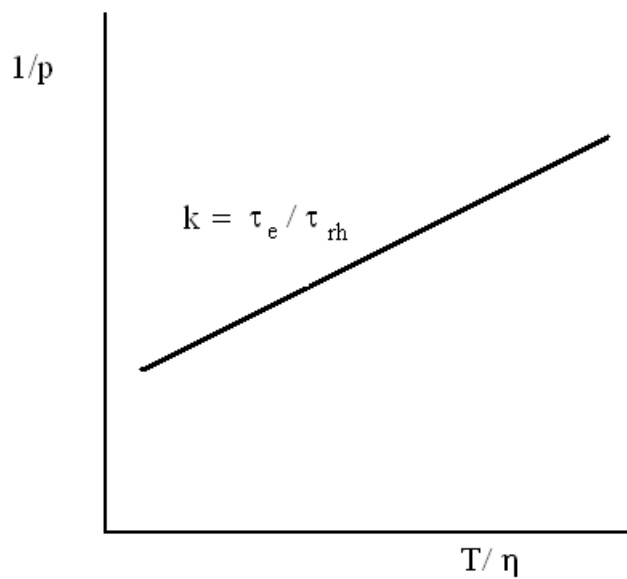
$$p = (F_{\parallel} - F_{\perp}) / (F_{\parallel} + F_{\perp})$$

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

měření při různých teplotách

vynesení $1/p = f(T/\eta_0)$

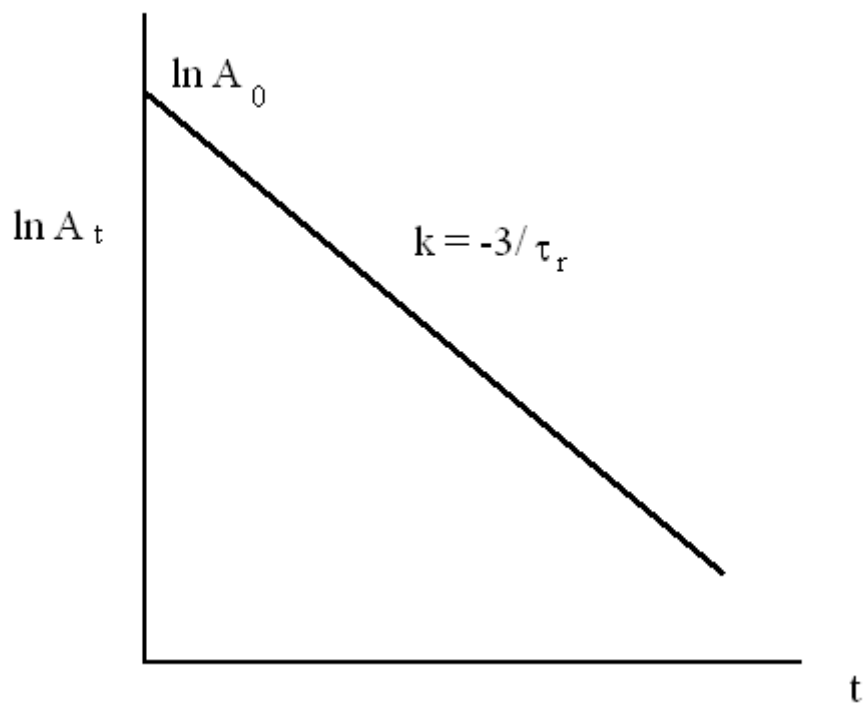
$$k = \tau_{\text{exc}} / \tau_{\text{rh}}$$



nanosekundová pulsní technika

$$A_t = A_0 \cdot e^{-3t/\tau}$$

$$\ln A_t = -3t/\tau + \ln A_0$$



Využití pro popis tvaru molekuly
Kombinace s viskosimetrií

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

