

Pyronine G와 계면활성제 사이의 상호작용에 관한 연구

송기동·김성현*·최철남·이범규·최형기**

조선대학교 화학과, 광주·전남지방 중소기업청*, 국립기술품질원 화학부**
(1996년 2월 14일 접수, 1997년 2월 27일 채택)

Study on the Interaction between Pyronine G and Surfactant

Ki-Dong Song, Sung-Hyun Kim*, Chil-Nam Choi, Beom-Gyu Lee, and Hyeong-Ki Choi**

**Dept. of Chemistry, National Institute of Technology & Quality, Kwachon 427-010, Korea

*Kwangju Chonnam Regional Small and Medium Business Office, Kwangju 300, Korea

Dept. of Chemistry, Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea

(Received February 14, 1996, Accepted February 27, 1997)

요약 : Pyronine G(PG)와 계면활성제 사이의 상호작용을 흡수 및 형광 분광학적으로 조사하였다. PG-AOT계 내에서 γ -band의 최적 조건은 S/D(계면활성제의 농도)/PG의 농도의 80 부근에서 가장 좋았으며, 그 이상에서는 stacking 형태가 점차 파괴되는 해리현상이 일어남을 알 수 있었다. 그리고 양이온 및 비이온 계면활성제계들이 첨가되면 PG 단위체의 흡수세기가 증가하였다. 한편, PG-AOT계 내에서 NaCl 농도가 증가함에 따라 S/D < 10까지는 γ -band의 흡수세기가 감소하였다. 그러나 S/D > 20에서는 흡수세기가 큰 차이를 보이면서 증가하였다. NaCl를 첨가한 PG-AOT계는 NaCl를 첨가하지 않은 계보다 더 큰 해리현상이 일어남을 알 수 있었다.

Abstract : The interaction between pyronine G(PG) and surfactants has been examined by the absorption and fluorescence spectroscopy. The optimum condition for γ -band in PG-AOT system was found when S/D(concentration of surfactant / concentration of PG) was in the vicinity of 80. The disassociation of stacking conformation occurred gradually at S/D>80. In PG-cationic and nonionic surfactant systems the absorptivity of monomeric PG increased. With the increment of the concentration of NaCl in PG-AOT system, the absorptivity of γ -band decreased at S/D<10 but, increased remarkably at S/D>20. PG-AOT system with the addition of NaCl showed greater dissociation than that without the addition of NaCl.

1. 서론

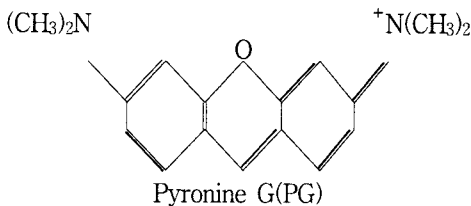
염료는 염색공업에서부터 발색기능변화를 이용한 천연색 사진이라든가 광전기 화학의 광에너지 효율을 높이기 위한 광증감제 등 첨단 영역까지 폭넓게 이용되고 있다[1-3]. Thiazine과 같은 유사한 구조를 가진 유기색소분자는 색소의 농도에 따라 장파장쪽 피크의 흡수세기는 감소하고 단파장쪽 피크의 흡수세기가 증가하는 metachromasy 현상이 나타난다[4-7]. 이러한 현상을 나타내는 유기색소분자들은 DNA와 같은 생화학적 고분자

전해질간의 여러가지 상호작용에 의하여 돌연변이 현상이 나타나거나 다분자 회합체가 형성된다[8-10]. 또한 계면활성제 내에서 유기색소분자는 dye-rich induced micelle(drim)을 형성하며 미셀존재하에서 유기색소분자는 색소의 에너지 전이가 일어난다[11-14].

한편, 산업체에서 다양하게 사용되고 있는 비이온 계면활성제중의 하나인 Triton X-100(TX-100)은 염색할 때 분산시약으로 사용되거나 혹은 염료의 회합을 방지하기 위한 목적으로 사용된다. 음이온 계면활성제인 dioctylsulfosuccinate(혹은 Aerosol OT, AOT)는 dry

cleaning제로 많이 사용되고 있다. 계면활성제는 일반적으로 소수성과 친수성 성격을 동시에 가지고 있으므로 효소 촉매작용 및 생물학적 막에 관한 연구 모델로 많은 관심의 대상이 되어 왔다[12, 15].

유기색소와 계면활성제와의 상호작용에 관해 Tuong 등[16]은 sodium dodecylsulfate(SDS)와 색소분자와의 상호작용을 임계미셀농도(critical micell concentration, CMC) 이상에서 연구하였고, Minch 등[17]은 정전기적 반발이 예상되는 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)와 색소분자 사이의 상호작용을 연구한 바 있다. 산성 염료와 비이온 계면활성제 사이의 상호작용에 관한 연구는 비이온 계면활성제 첨가에 의해 영향을 받는 모직물 염색의 메카니즘을 밝히는데 매우 중요하다. Nemoto 등[18]은 계면활성제의 CMC 이하의 농도에서 C. I. acid 120 blue와 더 작은 착물을 형성하는 비이온 계면활성제와의 상호작용을 표면장력 및 분광법을 이용하여 연구하였다. 전보[6]에서는 Th-SDS계에서 첨가한 무기염의 농도에 따라 NaCl의 경우 흡수세기의 변화가 NaClO_4 , Na_2SO_4 및 NaNO_3 의 경우보다 증가하는데, 이것은 NaCl이 분자회합의 회합효과를 더 감퇴시키기 때문이라고 설명한 바 있다.



따라서 본 연구에서는 PG-AOT계에서 NaCl의 농도를 증가시키거나 S/D를 변화시켜 가면서 PG와 계면활성제 사이의 상호작용을 흡수 및 형광 분광학적으로 조사해 보았다.

2. 실험

2.1. 시료 및 기구

본 연구에 사용된 음이온 계면활성제인 dioctylsulfosuccinate(AOT) 및 sodium dodecyl sulfate(SDS) 등은 Sigma사의 제품을 사용하였다. 그리고 비이온 계면활성제인 Triton X-100과 양이온 계면활성제인 dodecyltrimethylammonium bromide(DTAB) 및 cetyltrimethylammonium bromide(CTAB) 등은 Aldrich사의 제품을 구입하여 사용하였다.

Pyronine G(PG)는 methanol에 녹여 여과한 다음 소

량의 ether를 첨가하여 80°C에서 감압 여과하였다. 여과한 용액은 암실에서 자연 증발시켜 재결정하였으며, 여기서 얻은 시료는 8시간 동안 120°C에서 건조하여 사용하였다.

한편, 흡수 및 형광 스펙트럼의 측정은 각각 Beckman DU-68(U.S.A)과 Hitachi 650 형광 분광광도계를 사용하였다. 그리고 원심분리기는 Hanil industrial Co.의 제품을 사용하였고, 표면장력은 Kywa Interface science Co.의 Face surface tensiometer CBVP-A3로 측정하였다.

2.2. 용액 조제

PG의 저장용액은 물에 녹여 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 로 조제하였고, AOT의 저장용액은 95% hexane를 용매로 사용하여 0.1M로 조제하였다. 그리고 SDS의 저장용액은 물에 녹여 $2.5 \times 10^{-5}\text{M}$ 로 조제하였고, CTAB, DTAB 및 TX-100 등은 물에 녹여 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 로 조제하였다. PG의 저장용액은 장시간 보관시 흡광도가 떨어지므로 제조후 3일 이내에 사용하였다.

한편, PG-계면활성제계의 용액은 PG 농도를 $2.5 \times 10^{-5}\text{M}$ 로 고정시키고 원하는 S/D 비율에 따라 용액을 조제하였다. PG-AOT계의 용액은 S/D 비율에 따라 예멸전 현상이 많이 발생하므로(hexane 0~8 vol.%) 약 30분 동안 원심분리기로 유기층을 완전히 분리한 다음 수용액층을 제조하였다. 그리고 PG-AOT계에 첨가한 NaCl 용액은 PG 및 AOT의 저장용액을 일정량씩 피펫으로 취하여 용량 플라스크에 넣고 여기에 원하는 NaCl 농도를 조제하였다. 계면활성제의 사용시 문제가 되는 거품은 잘 흔들어 준 후, 방치하여 평형시간내 거품이 사라지게 하였다.

2.3. 표면장력 측정

임계미셀농도의 측정은 Wilhelmy 방법에 의한 백금판을 이용하여 표면장력을 측정하였다. 모든 표면장력은 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 측정하였으며, 본 연구에서 얻은 임계미셀농도는 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PG-AOT계의 흡수 및 형광 spectra

AOT 첨가에 따른 PG 분자의 회합효과를 알아보기 위하여 PG-AOT계 내에서 여러 가지 S/D 변화에 따른 흡수 spectra를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 2는 Fig. 1에 나타난 PG의 최대 흡수대인 α -band에서 S/D 변화에 따른 흡수세기로 도시하였다. 여기서 S/D < 80까지

Table 1. The Critical Micelle Concentration(CMC) of Pure Surfactant and PG-Surfactant Systems

System	CMC
AOT	4.5mM ^a
SDS	7.4mM ^a
PG-AOT	3.5mM ^a , 3.8mM ^b
PG-AOT in 0.01M NaCl	1.3mM ^b
PG-AOT in 0.02M NaCl	1.2mM ^b
PG-AOT in 0.03M NaCl	1.1mM ^b
PG-AOT in 0.04M NaCl	1.0mM ^b
PG-SDS	4.8mM ^a , 6.3mM ^b

^a and ^b are CMC measured by the methods of surface tension and spectrophotometer, respectively.

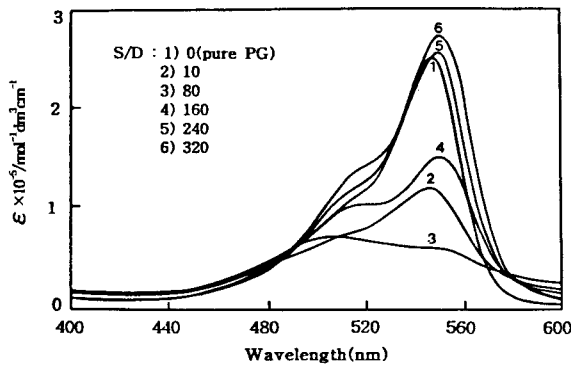


Fig. 1. The absorption spectra of PG-AOT system with various S/D ratio. S/D is the concentrations ratio of surfactant(AOT) to PG. [PG]=2.5 × 10⁻⁵M.

증가시키면, 최대 흡수파장인 547nm 부근에서의 α -band 즉, 단위체의 흡수대와 516nm 부근에서의 β -band 즉, 이합체의 흡수대는 현저히 감소함을 볼 수 있다. 그리고 β -band보다 더 짧은 파장인 504nm 부근에서 다분자 회합체인 γ -band의 흡수대가 나타난다. 또한 S/D > 80 으로 증가시키면, γ -band의 흡수세기는 점차 감소되면서 α -band의 흡수세기가 증가함을 볼 수 있다.

고분자 전해질의 존재하에서 발견되는 γ -band는 metachromatic band로 알려져 있는데[8, 9], 이 흡수대는 stacking 이론으로도 설명된다[19]. 즉, γ -band는 고분자 표면에 정전기적인 상호작용에 의하여 결합된 색소분자들이 stacking 형태로 배열되면서 생성되는 흡수대이다. 이러한 사실로 볼 때, S/D의 80 부근에서 γ

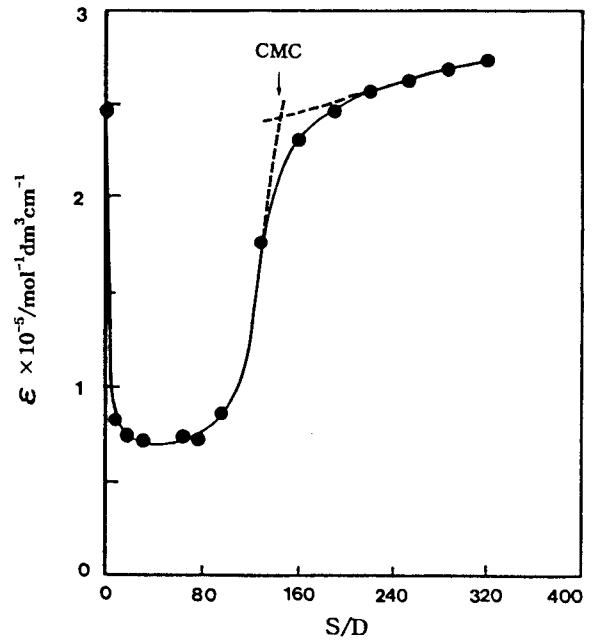


Fig. 2. The plot of molar extinction coefficient(ϵ_{max}) of α -band of PG-AOT system vs. various S/D. [PG]=2.5 × 10⁻⁵M. The above arrow shows the critical micelle concentration(CMC).

-band의 출현은 PG 양이온(PG⁺)과 계면활성제(S⁻) 사이의 정전기적 인력에 의하여 형성된 PG⁺S⁻의 ion pair가 PG의 회합을 촉진시키는 역할을 한 것으로 본다. 이들의 회합이 더욱 촉진되면 다분자 회합체의 형성으로 PG-AOT계는 색의 변화가 일어날 뿐만 아니라 미세한 침전이 형성되며 이는 육안으로 식별이 가능하다. 그리고 S/D > 80에서 단위체의 흡수세기가 증가한 것은 PG 양이온이 결합할 수 있는 AOT의 친수성기 자리가 과잉으로 증가하기 때문에 일어나는 해리현상이라고 볼 수 있다.

한편, Fig. 3은 PG의 최대 흡수파장을 547nm로 들뜨게 하였을 때 나타난 형광 spectra이다. Fig. 4는 Fig. 3의 형광 spectra의 변화양상을 S/D 변화에 따른 α -band의 형광세기로 도시한 결과이다. 이들의 결과를 살펴보면, S/D < 80에서는 형광세기가 감소하나, 그 이상에서는 형광세기가 증가한다. 이러한 형광세기의 감소는 다분자 회합체의 회합효과에 의한 소광현상이라고 보여지며 형광세기의 증가는 소광의 반대라고 볼 수 있다. 이것은 앞에서 설명한 흡수 spectra의 회합 및 해리 현상을 잘 뒷받침해 준다고 볼 수 있다.

분광학적인 방법을 이용한 임계미셀농도(CMC)의 결정은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 α -band의 최대 몰흡광계수(ϵ_{max})를 구하여 S/D 변화에 따르는 ϵ_{max} 의 변

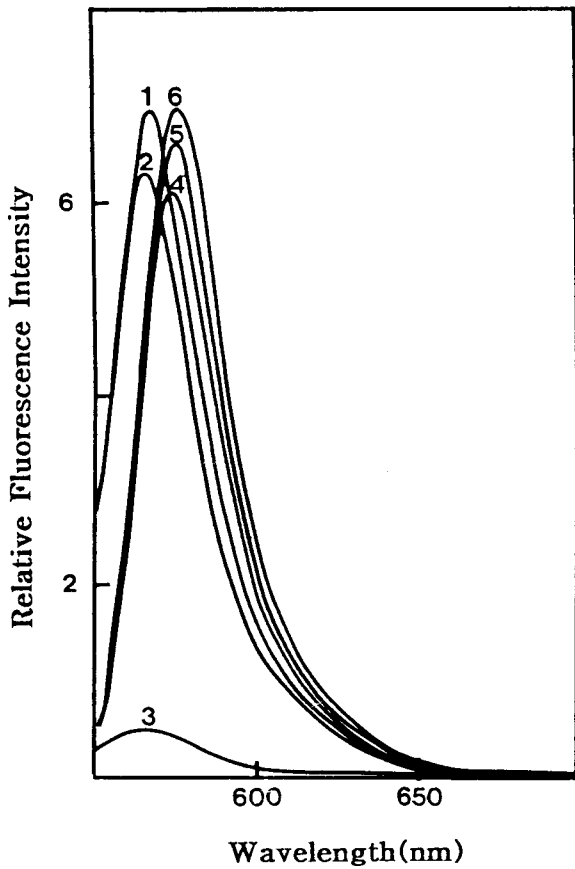


Fig. 3. The fluorescence spectra of PG-AOT system with various S/D. [PG]= 2.5×10^{-5} M. S/D: 1) 0, 2) 10, 3) 80, 4) 160, 5) 240, 6) 320. The exciton wavelength is 547nm.

화곡선의 전화점을 외삽하여 CMC를 결정한다. 여기서 결정한 PG-AOT계의 CMC는 3.5mM로서 Table 2의 표면장력에 의해 측정된 결과(3.8mM)와 실험오차 범위내에서 거의 일치함을 알 수 있다.

유기색소의 존재하에서 측정되는 CMC 값은 dye-rich induced micelle(drim) 형성의 CMC라고 할 수 있다. Drim은 그 크기가 순수한 미셀보다 작다고 알려져 있다 [16]. Table 2에서 살펴 보듯이 PG-AOT 및 SDS계의 CMC 값은 순수한 AOT 및 SDS계의 CMC 값보다 실지로 작게 나타나고 있다. 이는 drim 형성으로 미셀의 표면당 전하밀도가 감소하여 계면활성제의 소수성과 색소분자의 소수성이 어느정도 AOT 역미셀의 회합을 증진시키기 때문이라고 생각된다.

한편, Fig. 1 및 3에서 최대 흡수 및 형광 spectra의 파장이동으로 미세환경 변화가 관찰된다. 이러한 최대 흡수 및 형광 spectra의 파장 이동을 Table 2에 나타내었다. Table 2의 최대 흡수파장과 최대 형광파장이 장파

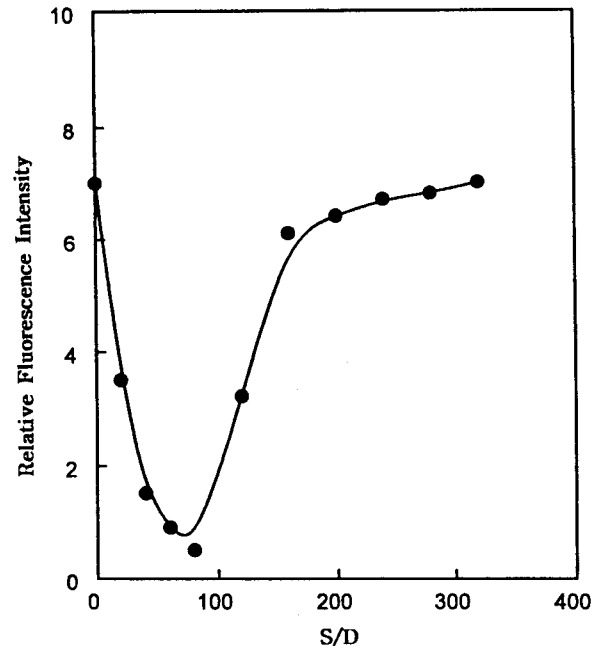


Fig. 4. The plot of relative fluorescence intensity of α -band vs. various S/D in PG-AOT system.

Table 2. The Variation of the Maximum Wavelength (λ_{max}) for α -band in Pure PG and PG-AOT Systems at S/D=80. [PG]= 2.5×10^{-5} M

System	Wavelength(nm)		Symbol of wavelength
	Absorption	Fluorescence	
Pure PG	547	572	W_1
PG-AOT	554	580	W_2
	7	8	ΔW

$$\Delta W = W_2 - W_1$$

W_1 and W_2 are the wavelength of pure PG and PG-AOT systems, respectively.

장쪽으로 각각 7nm와 8nm 정도 이동하였다. 이러한 사실은 CMC 이상의 AOT 농도가 되면, 미셀과 PG 분자가 정전기적 환경 변화에도 불구하고 PG가 Stern층에 incorporation됨을 알 수 있다[20]. 양이온 및 음이온 미셀하에서 유기색소 분자가 중성이고 소수성이 클수록 미셀 내부로 incorporation이 더 잘되며 깊숙히 침투하여 들어간다[17]. 이러한 사실로 볼 때, drim 형성의 PG-AOT계의 CMC가 순수한 AOT계의 CMC보다 작다는 것과 CMC 부근에서 파장이 크게 이동된 점으로 미루어 보아 PG와 AOT 사이의 상호작용에 의한 파장이동은

유기색소분자의 상대적인 소수성 차이를 잘 반영해 주는 것이라고 볼 수 있다.

3.2. 양이온 및 비이온 계면활성제의 첨가효과

비이온 계면활성제의 첨가로 유기색소분자는 이합체의 흡수대가 감소하며, 양이온 계면활성제의 경우 흡수 및 라만 스펙트럼의 변화는 거의 없다[21]. PG에 양이온성인 DTAB, CTAB 그리고 비이온성인 TX-100 등을 첨가했을 때(Fig. 5), 흡수세기가 약간씩 증가하는 경향만 있었을 뿐, 파장의 이동은 거의 관찰되지 않았다. 따라서 이들 계는 PG와 계면활성제사이의 정전기적 반발력에 의하여 PG 분자들이 단위체로 존재함에 따라 계면활성제들은 PG 분자와 서로 회합하지 않음을 알 수 있다. 그러나 PG-SDS계의 경우는 PG-AOT계의 변화양상(Fig. 2)과 마찬가지로 $S/D < 80$ 에서 이합체나 다분자 회합체가 형성된다. 이와 아울러 $S/D > 240$ 에서 SDS 미셀은 CMC 부근에서 drim의 형성으로 PG 분자들이 단위체 상태로 재분배됨을 알 수 있다.

3.3. NaCl 영향

고분자 전해질의 존재하에서 유기색소분자는 여러가지 염에 의해 metachromasy 현상이 영향을 받는다고 알려져 있다[6, 22, 23]. 본 실험에서는 NaCl를 첨가한 PG-AOT계 내에서 S/D 변화에 따르는 흡수세기의 변화를 측정하여 Fig. 6에 도시하였다. S/D 값을 10 부근까지 증가시키면, 흡수세기가 감소하다가 그 이상에서는 큰 차이를 보이면서 증가한다. 이렇게 NaCl이 첨가됨에도 불구하고 NaCl이 없을 때와 비교하여 흡수세기가 큰 차이를 보이지 않고 감소하는 것은 PG와 AOT사이의 정전기적 상호작용에 의한 다분자 회합체의 회합효과가 PG와 NaCl의 Cl^- 이온에 의한 회합효과보다 더 크게 작용하기 때문이라고 생각된다.

그리고 NaCl를 첨가한 PG-AOT계는 NaCl 농도가 증가함에 따라 $S/D > 20$ 에서 α -band의 흡수세기가 큰 차이를 보이면서 해리현상이 일어난다. 그러나 NaCl를 첨가하지 않은 PG-AOT계는 $S/D > 80$ 에서 이러한 해리 현상이 일어남을 알 수 있다(Fig. 2). 다분자 회합체에 미치는 NaCl의 영향을 보다 자세히 알아보기 위하여 metachromatic band가 최대인 $S/D = 80$ 에서 NaCl 농도에 따르는 흡수세기의 변화를 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7(A)에서 순수한 PG의 α -band의 흡수세기는 NaCl의 농도가 커질수록 감소하나, PG-AOT계의 경우는 오히려 증가한다. 이렇게 순수한 PG의 경우 흡수세

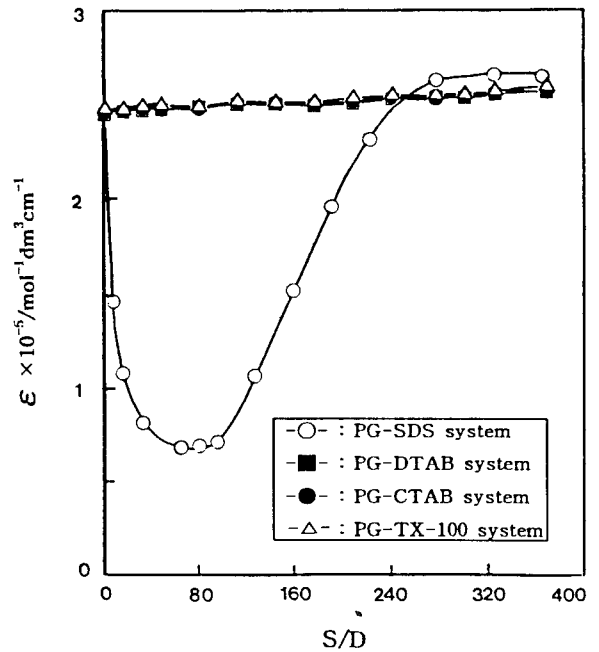


Fig. 5. The molar extinction coefficient(ϵ_{max}) of α -band of PG-surfactant systems vs. various S/D. [PG]= 2.5×10^{-5} M.

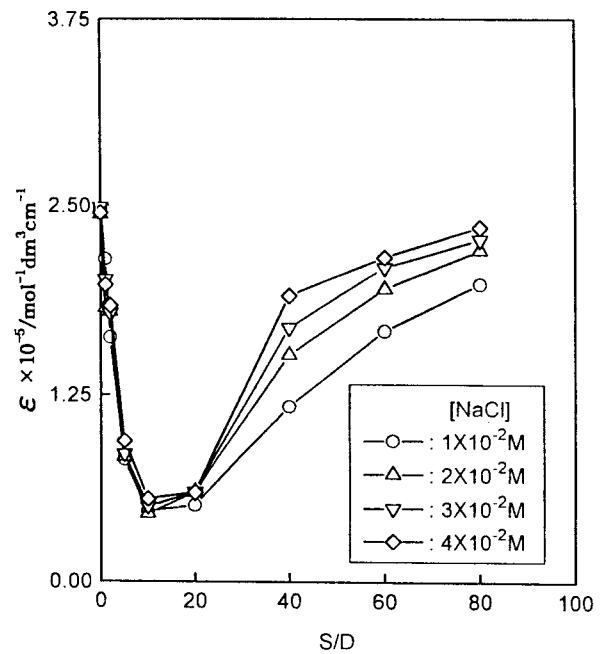


Fig. 6. The molar extinction coefficient(ϵ_{max}) of α -band of PG-AOT system vs. various S/D in presence of NaCl. [PG]= 2.5×10^{-5} M.

가 감소하는 것은 NaCl의 Cl^- 이온이 PG 사이의 정전기적 반발력을 감소시켜 PG의 회합을 크게 증진시키

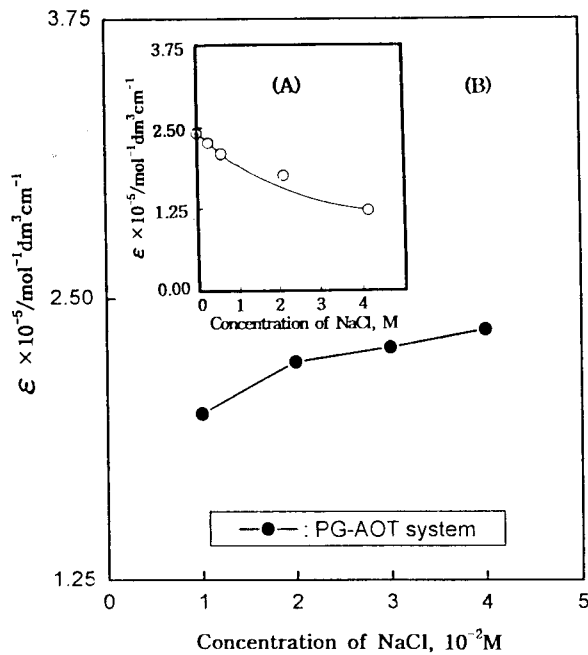


Fig. 7. The molar extinction coefficient (ϵ_{\max}) of α -band of pure PG(A) and PG-AOT(B) systems vs. concentration of NaCl at S/D=80. [PG]= 2.5×10^{-5} M.

때문이라 생각된다. 이러한 회합효과는 metachromasy 현상을 나타내는 다른 유기색소분자에서도 이와 유사하게 나타난다[23].

PG-AOT계의 경우는 NaCl이 극히 낮은 농도에도 불구하고 순수한 PG계에 비해 단위체의 흡수세기가 증가한다. 고분자 전해질 존재하에서 무기염의 첨가효과를 살펴보면, K⁺이온과 methylene blue가 고분자 음이온 자리에 경쟁적으로 결합함으로써 methylene blue와 고분자 음이온 사이의 정전기적 결합이 파괴된다고 하였다 [10]. 이러한 사실로 볼 때, S/D = 80 에서 NaCl를 첨가한 PG-AOT계는 AOT의 친수성기 자리에 결합한 PG 양이온이 Na⁺ 이온에 의해 경쟁적으로 치환된다. 그러므로 Na⁺ 이온은 AOT의 친수성기 자리에 정전기적으로 중화됨으로써 결합된 PG 양이온들이 완전히 유리 PG 분자로 되어 단위체의 흡수세기가 증가한 것으로 생각된다. 이것은 NaCl이 첨가됨에 따라 AOT의 반대이온이 증가하게 되어 AOT의 말단기(head group)끼리의 쿨롱 반발력이 줄어들기 때문에 AOT 역미셀을 더욱 촉진시켜 PG 단위체가 증가한 것으로 본다. 이러한 것은 NaCl 존재시 PG-AOT계의 임계미셀농도가 크게 감소되는 좋은 예라고 볼 수 있다(Table 1).

4. 결 론

Pyronine G와 계면활성제 사이의 상호작용을 흡수 및 형광 분광학적으로 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) PG-AOT 계 내에서 발견된 γ -band의 최적 조건은 S/D의 80 부근에서 가장 좋았으며, 그 이상에서는 γ -band가 점점 감소되면서 단위체의 흡수세기가 증가함을 알 수 있었다.

2) PG-AOT 및 SDS계에서 CMC 값은 순수한 AOT 및 SDS계의 CMC 값보다 작게 나타남을 알 수 있었다.

3) PG-AOT 및 SDS계를 제외한 PG-양이온 및 비이온 계면활성제계들은 S/D 증가에 따라 단위체의 흡수세기가 약간 증가한 경향이 나타남을 알 수 있었다.

4) NaCl를 첨가한 PG-AOT계 내에서 S/D 변화에 따른 회합 및 해리현상은 S/D < 10 까지는 흡수세기가 감소하였으나, 그 이상에서는 흡수세기가 큰 차이를 보이면서 증가함을 알 수 있었다. 그리고 NaCl를 첨가하지 않은 PG-AOT계는 S/D > 80에서 해리현상이 일어나지만, NaCl를 첨가한 PG-AOT계에서는 S/D > 20에서 해리현상이 일어남을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S. Fujeta, *J. Org.*, **48**, 177(1983).
2. M. Shimura, K. Shakushiro, and Y. Shimura, *J. App. Elecreechem.*, **16**, 683(1986).
3. S. O. Heur and Y. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **38**, 632(1994).
4. H. S. Bose, *Indian J. Chem.*, **26A**, 652(1987).
5. L. Michaelis and S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1212 (1945).
6. S. H. Kim and K. D. Song, *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **5**, 779(1994).
7. S. H. Kim, J. W. Na, H. K. Choi, and K. D. Song, *Polymer(Korea)*, **20**, 902(1996).
8. M. Shirai, T. Nagatsuka, and M. Tanaka, *Makromol. Chem.*, **178**, 37(1977).
9. M. G. Neumana and N. Hioka, *J. App. Poly. Sci.*, **34**, 2829(1987).
10. O. Ortona, V. Vitagliano, R. Sartorio, and L. Costantino, *J. Phy. Chem.*, **88**, 3244(1984).
11. H. Sato, M. Kawasaki, K. Kasatani, N. Nakashimi, and K. Yoshihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**,

- 3588(1983).
12. K. Kasatani, M. Kawasaki, and H. Sato, *J. Phys. Chem.*, **89**, 542(1985).
 13. M. N. Berberan-Santos and M. J. E. Prieto, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **83**, 1391(1987).
 14. G. S. Singhal, E. Rabinowith, J. Hevesi, and V. Srinivasn, *Photochem. and Photobiol.*, **11**, 531(1970).
 15. W. S. Higazy, F. Z. Mahmoud, A. A. Taha, and S. D. Christian, *J. Sol. Chem.*, **17**, 191(1988).
 16. T. D. Tuong and S. Hayno, *Chem. Lett.*, 1323 (1977).
 17. M. S. Minch and S. Sading Shah, *Am. Chem. Soc.*, **14**, 3252(1979).
 18. Y. Nemoto and H. Funahashi, *J. of Colloid and Interface Science*, **6**, 95(1977).
 19. D. F. Bradley and M. K. Wolf, *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A.*, **45**, 944(1959).
 20. H. Lessing and A. Von Jena, *Chem. Phys.*, **41**, 395(1979).
 21. H. Sato, M. Kasatani, and K. Kasatani, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3759(1983).
 22. Vitagliano, L. Costantino, and A. Zageri, *J. Phys. Chem.*, **77**, 224(1973).
 23. M. K. Pal and S. K. Ash, *Chem. Phys. Letts.*, **78**, 536(1974).