Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 37, No. 1, 1993
Printed in the Republic of Korea

알코올 용액에서의 N-에틸아세트아미드의 재배향 운동

權純棋 · 李康鳳† · 崔永翔‡ · 尹昌柱*
주식회사 선경산업 중앙연구소
†한국과학기술연구원
‡고려대학교 이과대학 화학과
*성심여자대학교 화학과
(1992. 7. 1 접수)

Reorientational Motion of N-Ethylacetamide in *n*-Alcohols

Sun-Ki Kwon, Kang Bong Lee†, Young-Sang Choi‡, and Chang-Ju Yoon*
Central Laboratory, Sun-Kyung Industries, Ltd., Suwon, Korea
†Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea
‡Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea
**Department of Chemistry, Song-Sim University, Bucheon 422-743, Korea*
(Received July 1, 1992)

요 약. 핵자기공명분광법으로 일련의 *n*-알코올 용액에서 N-에틸아세트미드(NEAA) NH-기의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 310~350 K 온도 영역에서 찍어내었다. ^{14}N-핵에 짝짓기를 한 ^{1}H-스펙트럼의 선모양을 분석하여 NEAA의 재배향 상관관계시간 τ_c를 얻었다. 용질과 용매의 상호작용은 용매의 사슬 길이가 증가하면서 감소하는 것을 실험 데이타는 보여주고 있다. 그러나 알코올 용매에서 재배향 운동은 실험한 온도영역에서 용매의 η/T에 거의 선형적으로 비례하였다. 그 결과를 subslip 현상으로 고찰하였다.

ABSTRACT. The ^{1}H-NMR spectra of the NH-group were obtained for N-ethylacetamide (NEAA) in the series of *n*-alcohols over a temperature range of 310~350 K by using NMR spectroscopy. The ^{1}H-NMR lineshape coupled to ^{14}N nucleus were analyzed to obtain the reorientational correlation times τ_c of NEAA. The data indicate that the coupling of solute and solvent decreases as the chain length of *n*-alcohols increases. But in the *n*-alcohols the reorientational motion depends almost linearly on η/T of solvents over our temperature range. The results are discussed in the context of the subslip phenomenon.

서 론

최근 본 연구진은 아미드 화합물 용액에서 아미드-용매 상호작용을 연구하면서 아미드-NH_2기의 양성자 핵자기공명 스펙트럼의 선 모양이 용매의 종류에 따라 크게 변하는 현상을 발견하였다[1~4]. 이러한 현상을 분석하여 아미드 분자의 분자 뒹구르기는 용매의 동력학과 어떠한 관계가 있음을 암시하는 것으로 해석하였다[5].

분자 뒹구르기와 같은 분자 운동은 용매와 용질 사이의 마찰에 의해 영향을 받는다. 여러 가지 분광학적 방법을 응축 상에서 분자 회전을 연구하는 도구로 사용하면서[6,7] 최근 많은 연구진들은 회전하는 분자가 경험하는 마찰의 이론과 실험을 흥미의 대상으로 삼고 있다[9~15]. 마찰은 기계적 및 유전적적 원인에 기인한 것으로 이 논문에서는 기계적 마찰, 즉 유체역학적 마찰을 우선하여 고찰하기로 한다.

본 연구에서는 아세트아미드와 같은 일차 아미드보다 에틸기의 입체 효과에 기인한 C-N 내부회전 장애가 더 클 것이며 질소 원자의 염기도도 더 커서 양성자 교환이 대단히 느릴 것을 가상할 수 있는

N-ethylacetamide(NEAA)을 선택하여 이 아미드의 ^{14}N-핵을 통해서 살필 수 있는 회전이완 행동을 *n*-알코올 용매에서 양성자 핵자기공명법으로 조사하였다. C-N 내부회전과 양성자 교환 효과가 아미드 질소 핵의 전기장 기울기 변화에 영향을 주지 않는다면 질소 핵에 스칼라 짝짓기를 한 양성자가 스펙트럼 선 모양의 온도에 따른 변화는 NEAA 질소 핵의 이완속도 변화 때문에 나타나는 것이다. 따라서 양성자 핵자기 공명 스펙트럼의 선모양을 분석하여 NEAA ^{14}N 스핀-격자 이완속도를 구할 수 있고 이들 속도에서 분자 뒹구르기 시간에 관한 정보를 얻을 수 있다.

극성 표면을 지닌 NEAA의 알코올 용액에서 용매의 극성이 변하면 용질 아미드가 경험하는 마찰도 다를 것이며 그 영향이 ^{14}N-핵 이완에 나타날 것이다. Tetracene과 같은 비극성 용질의 분자 뒹구르기는 알코올의 종류와는 무관하며 용매 구조의 질서가 중요하게 관여하면서 Stokes-Einstein-Debye 이론으로 예상하는 행동에서 벗어나고 있다[16]. 본 연구에서는 NEAA와 같은 분자도 이러한 행동을 보이는가를 밝히면서 그 행동의 원인을 규명하고자 한다.

실 험

시약과 기기. 본 연구에서 사용한 N-ethylacetamide(NEAA)는 TCI-GR급 제품으로 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후 진공에서 분별 증류하였다. 용매로는 Aldrich사의 Spectrophotometric급 메탄올(MeOH), 에탄올(EtOH), *n*-부탄올(BuOH)과 *n*-펜탄올(PeOH), Merck사의 Chromatographic급 *n*-프로판올(PrOH), Aldrich사의 99% *n*-헥산올(HeOH) 및 역시 Aldrich사의 98% *n*-헵탄올(HpOH)을 사용하였다. Fluka사의 GR급 4Å짜리 분자체를 용매에 넣어 수분을 제거하여 사용하였다. NEAA 용액의 농도는 0.5 몰랄로 마추었다.

양성자 핵자기공명 스펙트럼은 Bruker사의 WP80 CW인 80 MHz ^{1}H-NMR 분광기에 ±0.1℃까지 항온이 가능한 온도조절기 B-VT 1000을 부착하여 5℃ 간격으로 고온에서는 마른 질소 기체를, 저온에서는 액체 질소를 사용하여 온도를 조절하여 가며 용액의 스펙트럼을 얻었다. Lock 신호로는 TMS의 양성자 봉우리를 사용하였다.

용매의 점도는 조절된 각 온도에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 보통의 물리화학 실험법으로 측정하였으며 문헌에 보고되어 있는 값과 좋은 일치를 보였다.

^{1}H-NMR 스펙트럼으로부터 $(1/T_1)_N$의 계산. Pople은 사극자 핵과 짝짓기를 한 $I=1/2$핵의 스펙트럼 선모양의 이론을 제시하면서 $^{14}NH_3$에서 실험적으로 관찰된 양성자 스펙트럼과 일치함을 보였다[17]. 스핀-1/2인 양성자가 질소와 같은 사극자핵($I=1$)과 짝짓기를 한 분자에서 ^{1}H-핵자기공명 스펙트럼은 스칼라 짝지움상수 J_{NH}와 동일한 선갈라지기를 한 3개의 선으로 구성된다. NH_4^+와 같이 분자의 대칭이 대단히 크면 ^{14}N-핵 이완은 대단히 느려져 높이가 동일한 완전하게 갈라진 삼중선을 관찰한다. 그러나 아미드와 같은 화합물에서 ^{14}N-핵 이완은 대단히 빠르기 때문에 보통 넓은 단일선으로 관찰된다. ^{14}N-핵의 이완이 중간 정도인 경우 Pople은 다음과 같은 ^{1}H-NMR선 모양에 관한 식을 유도하였다.

$$g(x)\propto\left(\frac{2\omega}{\pi J_{NH}}\right)\frac{45+\omega^2(5x^2+1)}{225x^2+2\omega^2(17x^4-x^2+2)+\omega^4x^2(x^2-1)^2} \quad (1)$$

여기서 $\omega=10\pi T_1 J_{NH}$이며, $x=(\nu-\nu_H)/J_{NH}$이다. 아미드의 NH-기는 양성자 교환에도 참여하기 때문에 실제로 관찰되는 양성자 스펙트럼은 (1)식으로는 설명되지 않는다. 그러나 다행스럽게도 중성 수용액에서 일차 아미드인 아세트아미드의 NH_2 양성자 교환 속도는 질소핵의 이완속도에 비해 무시할 수 있을 정도로 대단히 작으며[18,19] 알코올 용액에서는 더욱 작을 것이다. 본 실험에서 사용하는 C-N 부자유회전 장애가 대단히 큰 NEAA에서는 아세트아미드보다 양성자 교환효과가 더욱 작게 기여할 것이기 때문에 관찰된 스펙트럼의 변화는 질소핵의 이완에 의해서만 지배된다고 생각할 수 있다.

$T_1^{-1}\gg J_{NH}$인 경우 (1)식은 더욱 간단하여져 $g(x)$는 Lorentz형이되어 그 선나비는 다음과 같은 관계식으로 표현할 수 있다.

$$\Delta\nu_{1/2}=\frac{1}{\pi T_{2H}}=\frac{8\pi^2(J_{NH})^2T_{1N}}{3} \quad (2)$$

따라서 J_{NH}을 알면 선나비로부터 질소핵의 스핀-

격자 이완시간을 계산할 수 있다. 본 논문에서는 NEAA의 J_{NH}값이 아세트아미드의 값(64 Hz)[20]과 동일하다고 가정한다.

$I=1$인 질소 핵의 재배향상관관계시간 τ_c는 extreme narrowing 한계에서 전기장 기울기의 비대칭성을 무시하면 질소 핵의 스핀-격자 이완속도에서 다음과 같은 식으로부터 계산된다.

$$\tau_c=\left(\frac{1}{T_1}\right)_N\left(\frac{2}{3}\pi^2\right)\left(\frac{h}{e^2qQ}\right)^2 \quad (3)$$

여기서 $e^2qQ/h=\chi$로 사극자짝지움상수이다. χ값은 포름아미드의 값에서 크게 벗어나지 않는다고 가정하고 그 값(2.54 MHz)을 사용한다[1].

이론의 배경

재배향상관관계시간 τ_c은 용질이 경험하는 미시 마찰에 대단히 민감한 탐침으로 사용된다. τ_c를 마찰계수와 정량적으로 연결시키기 위하여 용질 분자의 모양과 그의 운동을 설명하는 모양을 도입해야 한다. 보통 용질을 구형 또는 타원체로 모형화하고 있다[21~27]. 이러한 모형은 물론 대략적인 것이나 유체역학적으로 예측한 결과를 시험하는데 사용할 수 있으며 거시적 유체역학적 이론은 많은 실험 결과와 좋은 일치를 보여주고 있다.

τ_c는 그와 관련된 마찰 계수 ζ에 비례한다[28]. 즉

$$\tau_c=B\zeta \quad (4)$$

여기서 B는 용질분자의 부피와 모양 및 용질과 용매 분자와의 "stick" 및 "slip" 경계조건으로 설명되는 유체역학적 상호작용이 내포되어 있는 계수이다. 마찰 계수 ζ는 k_BT로 나눈 용매의 shear 점도에 비례한다[29].

$$\zeta=\left(\frac{\eta}{k_BT}\right)\xi \quad (5)$$

여기서 ξ는 미시 마찰계수가 거시 값에서 얼마나 벗어나는가를 나타내는 계수이다. 거시 유체역학에서는 $\xi=1$로 가정한다. (5)식을 (4)식에 대입하면 다음과 같은 식이 된다.

$$\tau_c=B\left(\frac{\eta}{k_BT}\right) \quad (6)$$

만약 B를 stick 경계조건에서 구형 용질의 부피라고 한다면 (6)식은 Stokes-Einstein-Debye식이 된다. 따라서 B는 용질의 실 부피 개념으로 생각할 수 있으며 비구형 입자의 모양과 일반적인 경계조건이 함유된 파라미터로 취급할 수 있다. B값은 용매와 무관한 것으로 예상할 수 있음으로 τ_c를 η/T에 대해 도시하면 직선이 얻어질 것이며 직선의 기울기도 용매의 성질과는 상관이 없을 것이다. 실험결과가 그러한 선형 관계에서 벗어난다면 거시 유체역학적 가정은 더 이상 맞지 않으며 미시 용매화 환경에서 비 유체역학적 효과가 중요해진다는 사실을 암시한다고 볼 수 있다.

결 과

여러 알코올 용매에서 NEAA의 아민기 양성자 스펙트럼을 311 K에서 찍은 것을 *Fig.* 1에 도시하였다. 알코올 용매의 알킬기가 커질 수록 스펙트럼 선나비는 좁아지고 있다. 용매의 점도가 증가하면 수소 핵과 스칼라 짝짓기를 한 질소핵의 이완시간이 짧아지는 것을 (2)식으로부터 예상할 수 있다.

Fig. 2는 *n*-PeOH에서 온도를 311 K에서 343 K까지 올려가면서 아미드 아민기의 양성자 스펙트럼 선모양을 대표적으로 보인 것이다. 온도 증가에 따라 봉우리의 높이가 뚜렷하게 줄어들면서 선나비는 증

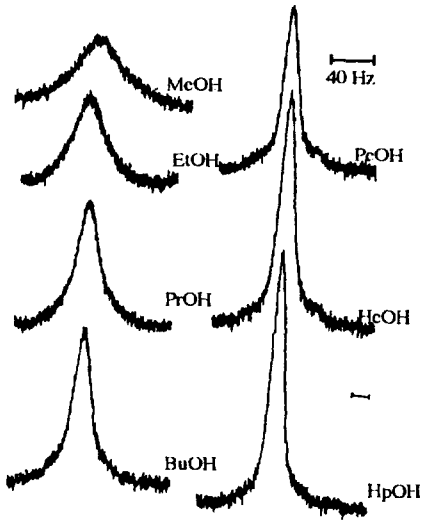

Fig. 1. ^{1}H-NMR spectra of 0.5 m NEAA amide proton in *n*-alcohol solvents at 313 K.

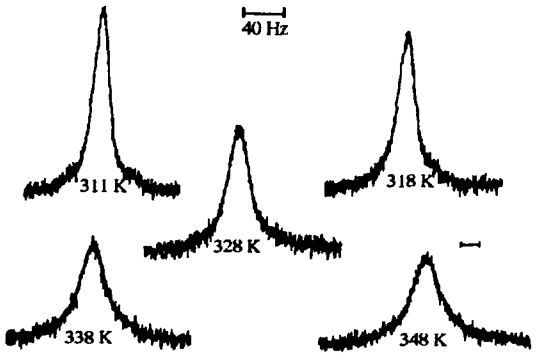

Fig. 2. ^{1}H-NMR spectra of 0.5 m NEAA amide proton in *n*-pentanol solvent at various temperature.

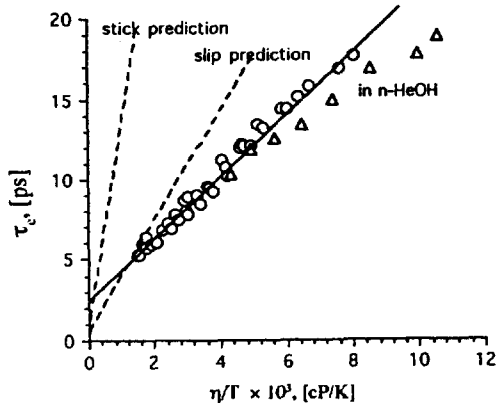

Fig. 3. Dependence of the reorientational correlation time τ_c of NEAA on viscosity η(cP) divided by absolute temperature *T*(*K*) in *n*-alcohol solvents. The solid line represesnts the linear best fit up to the *n*-PeOH data. The stick and slip predictions are shown by dashed lines.

가하고 있다. 용액의 온도가 증가하면 그 속에 녹아 있는 용질의 분자 뒹구르기 운동은 활발하여 질 것이며 이에 따라 ^{14}N-핵의 이완은 느려지게 된다. 용매의 점도가 증가하고 계의 온도가 내려가면 분자 운동이 둔해지는 것은 예상되는 바로 위의 두 그림은 이 현상을 그대로 반영하고 있다.

NEAA의 분자 재배향상관관계시간 τ_c를 (2)와 (3) 식을 사용하여 실험에서 얻은 스펙트럼으로부터 계산하였다. 이 결과를 용매의 점도를 절대온도로 나눈 값의 함수로 *Fig.* 3에 도시하였다. MeOH에서 *n*-PeOH까지는 용매의 종류와는 거의 무관하게 좋은 선형관계(r^2=0.99)를 보이고 있다. *n*-HeOH는 위의

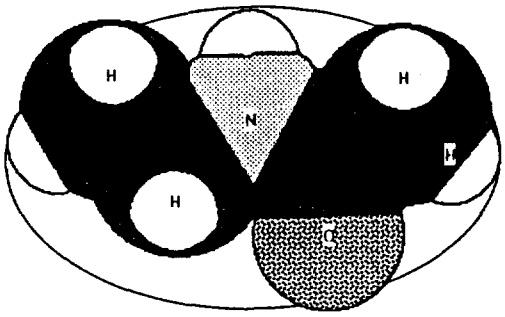

Fig. 4. Molecular structure of N-ethylacetamide. The solid ellipse represents outlines of the prolate ellipsoid used to model the solute shape.

Table 1. Comaparison of experimental and theoretical parameters

Parameters	Solute (NEAA)
Axial ratio[a]	0.49
Volume, [Å^3]	115[b]
The ratio (slip/stick) of the friction coeffient for pro-late ellipsoid	0.24
stick slop, [ns·K/cP]	13.9
Theory	
slip slop, [ns·K/cP]	3.3
Expl. in *n*-ROH	
slop, [ns·K/cP]	1.9

[a]The ratio of the monor and major semiaxies, [b]Volume was calculated using van der Waals increments from Ref. 30.

선형관계에서 벗어나고 있다. 측정한 τ_c를 유체역학 이론으로 예측할 수 있는 것과 비교하기 위하여 NEAA의 모양을 장축 타원체로 *Fig.* 4와 같이 모형화하였다. 주축은 용질의 모형에서 예상되는 길이의 반이며, 단축은 용질의 van der Waals 부피와 주축을 이용하여 계산하였다. 용질의 부피는 Bondi[30]에 의해 표의 형태로 정리된 van der Waals 증수(increments)를 사용하여 계산하였다. 이 타원체에 관한 파라미터를 *Table* 1에 수록하여 놓았다. NEAA의 기하구조를 이용하여 stick과 slip 한계에 해당하는 용질의 τ_c를 η/T의 함수로 예상할 수 있다. stick 예상은 비구형 용질에 적용되는 일반 Stokes-Einstein-Debye 식을 사용하였고[27,31] slip 예상은 Hu와 Zwanzig[32]가 역시 동일한 비구형 용질에 대하여 표로

작성하여여 놓은 마찰계수의 값으로부터 계산하였다. 이들 이론치를 실험에서 얻은 결과와 함께 *Table* 1에 함께 수록하여 놓았고 stick과 slip 예측으로부터 얻은 내용을 *Fig.* 3에 점선으로 나타내 보였다.

논 의

n-알코올 용매에서의 NEAA의 재배향시간 τ_c의 점도 의존성을 나타내는 *Fig.* 4에서 몇 가지 중요한 결론을 추출할 수 있다. 첫번째 것은 점도 의존성이 알코올의 개별 특성과는 거의 무관하게 선형적 변화를 보이면서 η/T가 0인 점에서의 절편값이 양의 어떤 값을 지니고 있다는 것이다. 이 양의 절편 값을 용질 분자의 이론적 자유회전시간[33]과 비교하여 볼 가치가 있다. 용질의 자유회전시간은 회전체의 관성모멘트 I를 알면 다음식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\tau_c=\left(\frac{2\pi}{9}\right)\left(\frac{I}{k_BT}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{7}$$

NEAA의 세 주축에 대한 관성모멘트를 분자역학 계산(MMPMI ; QCPE 395+318)으로 구하였고 이 값을 사용한 세 주축의 자유회전시간을 계산하여 실험 절편 값과 비교하기 위하여 *Table* 2에 함께 수록하여 놓았다. NEAA의 end-over-end 회전에 해당하는 자유회전시간 0.8 ps와 비교하여 실험적으로 얻은 절편 값은 그것의 3배인 2.4 ps이다. 이와 같이 큰 자유회전 시간에 대한 이유는 절편에 관한 이론이 정립되어야 가능하다. 점도 0에서의 절편 값이 양의 값을 보이는 현상들이 여러 실험에서 관찰되고 있으나[28,34], 이에 관한 이론적 근거는 아직도 논쟁의 대상으로 남아 있다[35,36]. 그래도 $\eta/T=0$

Table 2. The moment of inertia and the free rotation times with the principal axes of NEAA

Axes	Moment of Inertia[a] I, [g·cm^2]	Free Rotation Time τ_0, [ps]	Expl. τ_0, [ps]
x	11.02×10^{-39}	0.36	
y	43.03×10^{-39}	0.71	2.4
z	51.81×10^{-39}	0.78	

[a]Calculated with the MMPMI (QCPE 395+318).

에서의 절편을 허용한다면 (6)식을 다음과 같이 변형하여 표현할 수 있으며 이 식은 본 실험에서 관찰된 행동을 잘 설명한다.

$$\tau_c=B\left(\frac{\eta}{k_BT}\right)+\tau_0 \tag{8}$$

Fig. 3에서 추출할 수 있는 두번째 내용은 *n*-알코올에서 NEAA의 재배향시간이 유체역학의 이론으로 예상되는 slip 경계조건보다 빠르다는 것이며 *n*-헥산올 이상에서는 위의 선형관계에서 벗어난다는 사실이다. *n*-알코올 용액에서 비극성용질의 회전시간은 많은 경우 slip 예상 값보다 빠르게 용질이 회전하는 것으로 관찰되고 있다[16,22,37]. 이러한 현상을 subslip 효과라고 한다.

S. Kim과 G. R. Fleming은 *trans*-stilbene의 재배향에 관한 온도 의존 연구에서 *n*-알칸 용매의 사슬길이가 길어질수록 용질의 재배향이 빨라지는 것을 관찰하였다[38]. M. J. Wirth와 S.-H. Chou는 *n*-알코올 용매에서의 tetracene의 형광 비등방 소멸 실험으로부터 역시 subslip 회전 확산을 관찰하면서 이 현상은 용매 구조의 특성 때문에 나타나는 것이라고 설명하고 있다[16]. 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 용매에는 구조적 질소가 존재하는 것은 실험적으로도 확인되었다[39,40].

D. Ben-Amotz와 그의 공동 연구진도 *n*-알코올 용매에서 *p*-quaterphenyl과 *p*-terphenyl의 회전확산이 subslip 효과를 보이는 것을 관찰하고 이를 미시회전 관찰에 관여하는 비 유체역학적 행동의 결과라고 설명하고 있다[37]. 비록 *n*-알코올의 점탄성 이완시간이 아직 측정된 바 없으나 *n*-알코올은 비교적 긴 유전이완시간(ethanol=200 ps~*n*-decanol=2 ns)을 지니고 있다는 사실은 밝혀진 바 있다[41,42]. 이러한 긴 유전이완은 수소 결합으로 연결된 용매 분자 뭉치의 운동에 기인한 것이라고 생각할 수 있음으로, 용매의 긴 시간 운동이 용질 분자의 재배향 운동에 영향을 주리라고 예측할 수 있다.

용질의 재배향 과정이 일어나기 전에 액체에는 요동하는 힘 때문에 Brown 운동이 있게 마련이다. 재배향과정이 용매의 요동과 비교하여 느리다고 한다면 용질은 용매의 shear 점도를 모두 경험할 것이며, 용질 재배향과정이 대단히 빠르다면 Brown

요동 힘을 경험하지 못하여 용질 분자의 운동은 용매에 의해 둔해지지 않을 것이다. 따라서 용매의 요동보다 빠른 속도로 재배향을 하는 용질 분자는 미시 마찰을 덜 경험하리라 예측된다. 이러한 현상이 본 연구 결과에도 나타난 것이라고 볼 수 있다.

본 연구는 교육부의 기초과학지원연구비에 의해 이루어진 것으로 당국에 감사의 뜻을 전한다.

인 용 문 헌

1. J. R. Suhr, C. J. Yoon, S. G. Ro, and Y. S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **8**, 230 (1987).
2. S. G. Ro, Y. S. Choi, and C. J. Yoon, *J. Korean Chem. Soc.*, **31**, 486 (1987).
3. J. H. Choi, Y. S. Choi, and C. J. Yoon, *J. Korean Chem. Soc.*, **32**, 149 (1988).
4. S. K. Kwon, J. H. Choi, Y. S. Choi, C. J. Yoon, and D. K. Kwon, *J. Korean Chem. Soc.*, **34**, 509 (1989).
5. K. Kim, Y. S. Choi, C. J. Yoon, and E. Lang, *J. Korean Chem. Soc.*, **36**, 33 (1992).
6. B. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*; Wiley: New York, 1975.
7. H. J. V. Tyrrell and K. R. Harris, *Diffusion in Liquids*; Butterworth: Boston, 1984.
8. W. G. Rothschild, *Dynamics of Molecular Liquids*; Wiley: New York, 1984.
9. R. S. Hartman, D. S. Alavi, and D. H. Waldeck, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7872 (1991).
10. G. van der Zwan and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4181 (1985).
11. B. Bogchi, E. W. Castner, Jr, and G. R. Fleming, *J. Mol Struct*, **194**, 171 (1989).
12. A. L. Nichols III, and D. F. Calef, *J. Chem. Phys.*, **89**, 3763 (1988).
13. B. Bogchi, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **40**, 115 (1989).
14. E. A. Carter, and J. P. Hynes, *J. Phys. Chem.*, **93**, 2184 (1989).
15. P. VijayaKumar, and B. L. Tembe, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6430 (1991).
16. M. J. Wirth and S.-H. Chou, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1786 (1991).
17. J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **1**, 168 (1958).
18. Y. Chun, I. Yavari, and J. D. Rpberts, *Org. Magn. Reson.*, **18**, 74 (1982).
19. C. L. Perrin, E. R. Johston, C. P. Lollo, and P. A. Kobrin, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4691 (1981).
20. M. Nee, Y. Chun, I. Yavari, M. E. Squillacole, and J. D. Roberts, *Org. Magn. Reson.*, **18**, 125 (1982).
21. L. A. Philips, S. P. Webb, and J. H. Clark, *J. Chem. Phys.*, **83**, 5810 (1985).
22. S. Canonica, A. A. Aschmid, and U. P. Wild, *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 529 (1985).
23. D. H. Waldeck and G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2614 (1981).
24. M. D. Barkley, A. A. Kowalczyk, and L. C. Brand, *J. Chem. Phys.*, **76**, 3581 (1981).
25. A. Von Jena and H. E. Lessing, *Chem. Phys.*, **40**, 245 (1979).
26. G. R. Fleming, E. W. Knight, J. M. Morris, R. J. Robbins, and G. W. Robinson, *Chem. Phys. Lett.*, **51**, 399 (1977).
27. G. R. Fleming, J. M. Morris, R. J. Robbins, and G. W. Robinson, *Chem. Phys.*, **17**, 91 (1976).
28. D. Ben-Amotz and T. W. Scott, *J. Chem. Phys.*, **87**, 3739 (1987).
29. R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **68**, 4325 (1978).
30. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
31. T. Tao, *Biopolymers*, **8**, 609 (1969).
32. C.-H. Hu and R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4354 (1974).
33. J. T. Hynes, *J. Stat. Phys.*, **42**, 149 (1986).
34. J. L. Dote, D. Kivelson, and R. N. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2169 (1981).
35. J. T. Hynes, R. Kapral, and M. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **69**, 2725 (1978).
36. G. T. Evans and D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **84**, 385 (1986).
37. D. Ben-Amotz and J. M. Drake, *J. Chem. Phys.*, **89**, 1019 (1988).
38. S. K. Kim and G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2168 (1988).
39. G. Delmas and S. Turrell, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1*, **70**, 572 (1974).
40. V. T. Lam, P. Picker, D. Patterson, and P. Tancrede, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 2*, **70**, 1465 (1974).
41. S. K. Garg and C. P. Smith, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1294 (1965).
42. H. Hellner-Feldegg, *J. Phys. Chem.*, **73**, 619 (1965).