

매트릭스에 의해 희석된 ACETONITRILE과 DMF 분자클러스터의 80K에서 적외선 흡수 스펙트럼의 분석

金完姬 · 鄭鍾鶴 · 鄭其昊
부산대학교 자연과학대학 화학과
(1992. 9. 16 접수)

The Infrared Absorption Spectra of Molecular Clusters of Acetonitrile and DMF Diluted by Matrices at 80K

Wan Hee Kim, Jong Hak Jeong, and Gi Ho Jeong[†]

Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

(Received Sept. 16, 1992)

요 약. 80K에서 사염화탄소 또는 크세논 매트릭스에 의해 희석된 상태에서 CH_3CN 과 DMF 분자의 이합체의 구조를 적외선 흡수 분광법으로 연구하였다. 시료와 매트릭스 물질을 저온의 KBr 트랩창에 함께 퇴적시키고, 순수한 시료와 매트릭스에 희석된 시료의 적외선 스펙트럼을 비교하여 이합체의 구조를 설명하였다. CH_3CN 의 이합체는 반평행 모양을 그리고 DMF 이합체는 마주보는 선형을 나타내었다. 매트릭스에 희석된 시료에 온도를 상승시키면 순수한 시료와 같은 모양의 적외선 스펙트럼을 보여 주었다.

Abstract. Structures of dimers of the acetonitrile and DMF diluted by carbon-tetrachloride and xenon matrices at 80K were studied with infrared absorption spectroscopy. Sample and matrix materials were codeposited onto a KBr cold trapping window. Infrared absorption spectra of pure samples and diluted samples were compared to explain the structures of dimers. The acetonitrile dimer showed the antiparallel shape and the DMF dimer showed the linear shape. After annealing, the infrared spectrum of the diluted sample showed the same shape with that of the pure sample.

Key Words: dimer, infrared absorption, acetonitrile, DMF

1. 서 론

원자 또는 분자 클러스터(cluster)들의 생성과정과 성질들에 대한 연구가 대단히 증가하고 있다. 이것은 제

한된 갯수의 분자로 구성된 클러스터들이 거대물질(bulk material)과는 다른 구조적, 전자적 성질들을 가지고 있을 가능성 때문이다. 이러한 차이점이 분자 클러스터들을 특별한 촉매로 이용할 수 있는 경제적 유

용성 때문에도 더욱 관심을 끌고 있다. 고립된 분자 또는 원자와 거대물질의 중간체인 클러스터들에 대한 연구는 다른 관련 분야들, 특히 응축과 핵심생성(nucleation) 현상, 표면의 생성 및 성질들, 그리고 응축상태들의 연구에 기여할 것이다.

지금까지 연구된 분자 클러스터들로서는 NH_3^{1-7} , CO_2^{8-10} , HF^{11} , 그리고 HCN^{2-15} 분자들이 있다. 연구수단으로는 중간적외선과 원적외선 분광법, 비탄성 중성자 산란(inelastic neutron scattering) 방법 등이 가장 잘 이용되고 있다. Knoezinger 등^{16,17}은 비양성자성(aprotic) 극성분자인 CH_3CN 클러스터에 대한 연구 결과를 발표하였다.

클러스터들의 크기가 커질수록 실험적으로 특성을 측정하고 이론적으로 규명하는 것은 점점 어려워진다. 지금은 다만 매우 간단한 클러스터들에 대한 실험 자료들을 구할 수 있다.^{1,4-9,11-21} 이들 클러스터들의 연구를 통하여 응집된 화학종에 대한 이해를 증대시키고 응축상에서의 상호작용을 이해하는 데 도움을 얻을 수 있다. 고립된 분자들과 클러스터를 이루고 있는 분자의 스펙트럼을 비교하면 분자내 힘장(intramolecular force field)에 미치는 분자간 상호작용을 알 수 있다. 특히 클러스터를 이루는 분자 사이에 수소 결합이 있으면 스펙트럼으로 관찰하기에 매우 좋다. 주변 환경의 영향 또는 열들뜸(thermal excitation) 현상 때문에 스펙트럼의 모양이 복잡해지는 문제점은 매트릭스 격리 기술과 분자살(molecular beam) 기술을 사용하여 해결할 수 있다.^{22,23}

본 연구에서는 80K에서 acetonitrile과 DMF의 이합체에 대한 구조를 알아보고자 한다. 아세토니트릴은 10K에서의 이합체의 구조가 알려져 있으므로 이것이 80K에서도 유지되는지 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1. 스펙트럼의 측정과 시료의 회석

적외선 흡수 스펙트럼은 Mattson사의 Polaris FT-IR 분광계에 IBM AT 컴퓨터를 연결하여 측정하였다. 적외선 분광계의 분리능은 1.0cm^{-1} 으로 유지하였다. 스펙트럼은 순수한 시료만 80K의 적외선 창에 퇴적시켜 구한 것과 Xe 또는 CCl_4 매트릭스와 함께 퇴적시켜 구한 것을 비교하여 해석하였다. 시료를 매트

릭스량의 1/500 정도로 회석시켜 함께 퇴적시키기 위하여 시료를 매트릭스 물질에 1/250의 비율로 회석시켜 시료 공급용 플라스크에 보관하였다. 회석용 기체로는 적외선 흡수밴드가 나타나지 않고 80K에서 응축이 가능한 Xe을 사용하였다. 회석한 시료의 농도는 수은 압력계에 나타나는 눈금을 기준으로 하여 결정하였다. 온도측정은 Cole-Parmer 온도계(모델 08528-20, $\pm 0.01\%$ 정확도)와 열전기쌍(모델 8516-90, $\pm 2^\circ\text{C}$ 정확도)을 사용하였다.

2.2. 시료와 매트릭스 기체의 정제

Xe은 Union Carbide사의 99.996% 순도를 가진 제품을 시료 보관 플라스크에 보내는 과정에서 액체질소 트랩(trap)을 통과시켜 수분을 제거하였다. 사염화탄소(CCl_4)는 무수물($<0.005\%$ H_2O)을 구입하여 액체질소 트랩으로 응축시킨 후 녹이면서 진공으로 펌핑하는 과정(freezing-thawing-pumping cycle, FTP 과정)을 5회 되풀이하여 사염화탄소 내에 함유되어 있는 기체 불순물들을 제거하였다. Acetonitrile은 실리카겔을 넣

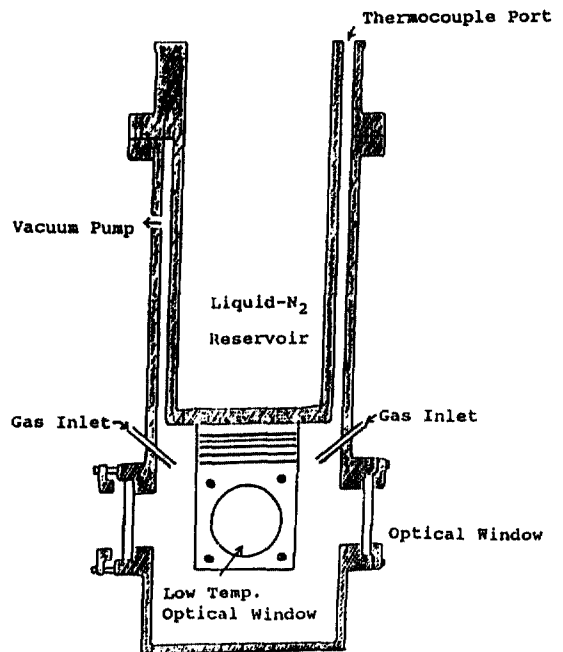


Figure 1. A. Cryostat for a Low Temperature Spectrometric Analysis.

어 혼든 다음 불순물로 주로 포함된 수소가 나오지 않을 때까지 CaH₂를 넣은 후 2시간 동안 저어준 다음 80.6°C에서 증류하였다. 마지막으로 FTP 과정을 5회 되풀이하여 녹아 있는 기체 불순물을 제거하였다. DMF는 1.5torr로 감압한 상태에서 증류하여 받아 낸 후에 4A 분자체(molecular sieve)를 넣어 수분을 제거하고, FTP 과정을 역시 5회 되풀이하였다.

Fig. 1은 80K에서 적외선 흡수 스펙트럼을 구하는데 사용한 저온조이다. 두 개의 gas inlet으로 매트릭스 기체와 매트릭스에 희석시킨 시료 기체를 분사시킨다. KBr창은 액체질소 저장용기와 열적 평형에 놓이게 되어 80K로 유지되게 하였다. 시료가 창에 퇴적되는 동안 필요할 때 언제든지 적외선 스펙트럼을 구할 수 있다. Fig. 2(a)는 전체 실험장치의 진공시스템을 보여준다. 공급하는 기체의 양은 2단계로 된 needle valve로써 조절한다. Fig. 2(b)는 시료를 매트릭스에 희석시키기 위한 진공시스템이다.

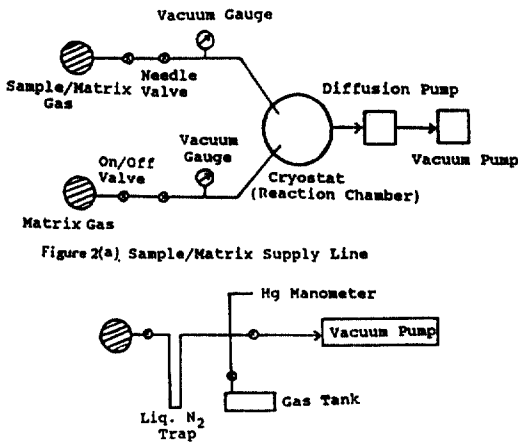


Figure 2(b). Sample/Matrix Transfer and Mixing Line

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 아세토니트릴에 대한 연구

실험에서 나타난 아세토니트릴의 적외선 흡수 밴드들은 Table 1에 정리되어 있다. 순수한 아세토니트릴의 80K에서의 적외선 흡수 스펙트럼은 Fig. 3에 나와 있다. Fig. 4에 Xe과 사염화탄소에 1/250/250으로 희석

시킨 후 80K에서 퇴적시켜 구한 스펙트럼과 시료와 매트릭스가 함께 퇴적되어 있는 적외선 창 온도 170K까지 상승시킨 후 구한 스펙트럼을 비교하였다. 아세토니트릴의 $\nu(C \equiv N)$, $\nu(C-C)$, $\nu(C-H)$, 그리고 $\delta(CH_3)$ 밴드(band)들을 Fig. 4 부터 Fig. 6까지 비교하였다. 실험실에서 제작한 저온조에 액체질소를 넣어 구할 수 있는 최저온도는 80K이었다. Xe은 65K 이상에서는 완전히 단단한 고체로서 존재하지 못한다. 65K 이상에서는 진공 중에서 Xe의 확산이 현저하게 일어나는 것으로 알려져 있다. Fig. 4에서 Fig. 6까지 비교해 보면 매트릭스 내에서 넓은 밴드가 관찰된다. 저온의 매트릭스 내에는 분자 또는 원자들의 단위체(monomer), 이합체(dimer), 그리고 삼합체(trimer) 등 크기가 다른 클러스터들이 함께 관찰 된다^{6,7,11,12,15,19,24}. 따라서 이들 각각에 해당하는 밴드들이 분리되지 않으면 넓은 밴드로 나타난다. 따라서 본 실험의 조건인 80K의 매트릭스 내에는 이합체만 존재하는 것이 아니고 다른 multimer들도 함께 포함되어 있다고 생각된다. 그러나 흡수밴드의 이동현상을 조사하여 이합체의 모양을 분석할 수 있다.

단위체, 이합체 등에 해당하는 밴드에 대한 설명은 김관²⁵, Freedman²⁶, 그리고 Givan²⁷과 공동연구자들이 10K 근처에서 발표한 결과를 참고하였다. 밴드의 분리능은 좋지 않았으나 밴드의 전체적인 이동은 같은 경향을 나타내었다.

$\nu(C \equiv N)$ 밴드의 이동: Fig. 4에서 보는 바와 같이 multimer인 상태(c)에서 매트릭스에 격리된 상태(a)로 되면 적외선 흡수 파수(wavenumber)가 증가된다. 이 현상은 아세토니트릴이 단위체로 되었을 때 $C \equiv N$ 신축진동 에너지가 증가하는 것과 일치한다. $C \equiv N$ 사이의 전자밀도는 아세토니트릴이 단위체일 때 가장 높기 때문이다. 아세토니트릴이 이합체가 되면 탄소 원자와 질소 원자 사이의 전자밀도는 단위체보다 낮아지므로 $C \equiv N$ 흡수 밴드는 다소 적색이동을 한다. 따라서 아세토니트릴은 단위체로부터 multimer까지의 여러 가지 클러스터들이 공존하고 있음을 보여 주는 넓은 밴드로 나타난다. 이 결과는 액체질소 온도에서 Xe/CCl₄ 매트릭스는 아세토니트릴의 대부분이 단위체로서만 존재하도록 격리시키기 위해 적당한 조건이 아님을 알 수 있다. 온도를 170K까지 상승시켜서 구한 스펙트럼[Fig. 4(b)]은 순수한 아세토니트릴만 퇴적시켜

Table 1. Infrared Absorption Bands of the Acetonitrile

	CH ₃ CN, cm ⁻¹	CH ₃ CN/Xe/CCl ₄ , cm ⁻¹		Band Shift, cm ⁻¹
	80 K	80 K	170 K	80 K
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2250.59	2252.52	2250.59	+1.93
$\delta(\text{CH}_3)$	1035.86	1038.51	1036.10	+2.65
	1047.91		1039.23 1046.71	
$\nu(\text{C}-\text{C})$	917.74	919.67	917.50	+1.93
$\nu(\text{C}-\text{H})$	2939.56	2938.30	2940.04	-1.26
	2999.82	3000.54	3000.30	+0.72

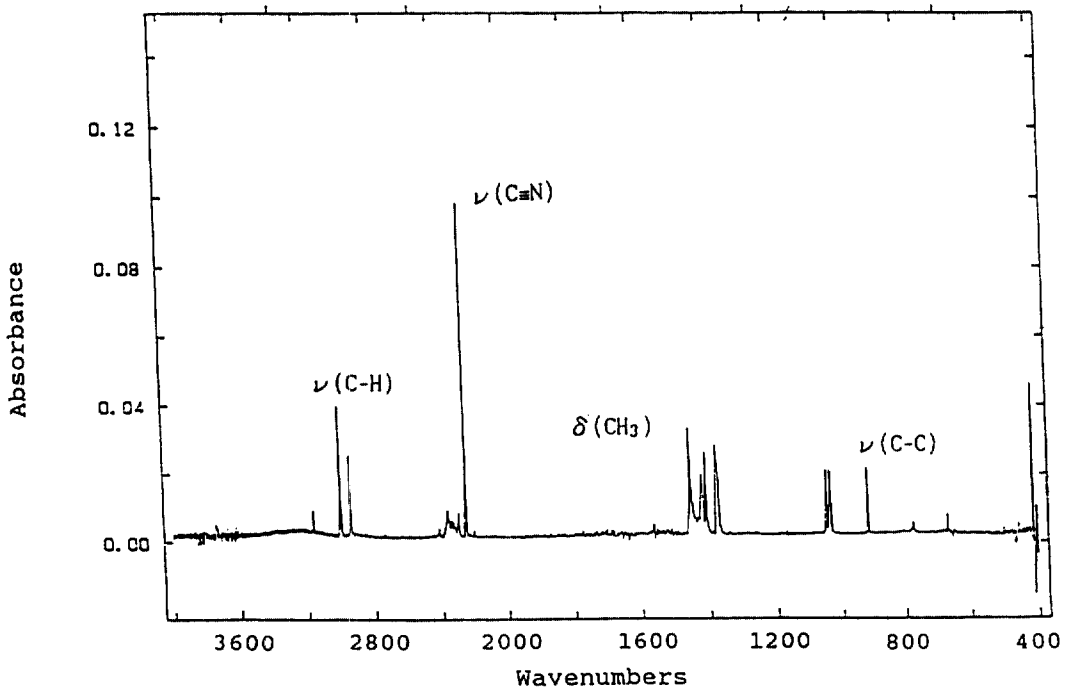


Figure 3. Infrared Absorption Spectrum of Acetonitrile at 80K.

구한 스펙트럼과 거의 같게 되었다. 이것은 매트릭스가 아세토니트릴분자를 격리시키고 있었다는 것을 보여 주는 것이다.

$\nu(\text{C}-\text{C})$ 밴드의 이동: Fig. 5에 $\nu(\text{C}-\text{C})$ 밴드를 세 가지 다른 조건에서 구한 것을 나타내었다. 매트릭스와 동시에 퇴적된 조건 [Fig. 4(c)]에서 Fig. 4의 경우와

같이 흡수 파수가 증가되었다. 아세토니트릴이 단위체로 존재할 경우에 이합체를 비롯한 클러스터로 되어 있을 경우보다 탄소-탄소 결합 사이의 전자밀도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 가장 간단한 클러스터인 이합체의 구조를 알아내는 데 도움이 되는 정보이다. 탄소-탄소 신축진동도 탄소-질소의 경우와 같이

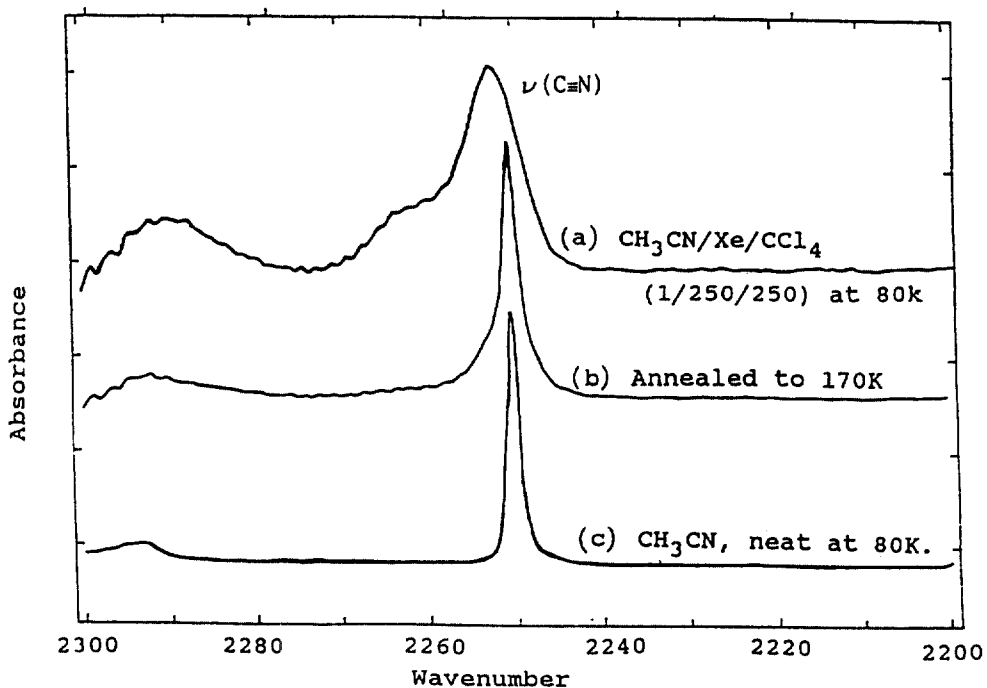


Figure 4. $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ Band of Acetonitrile

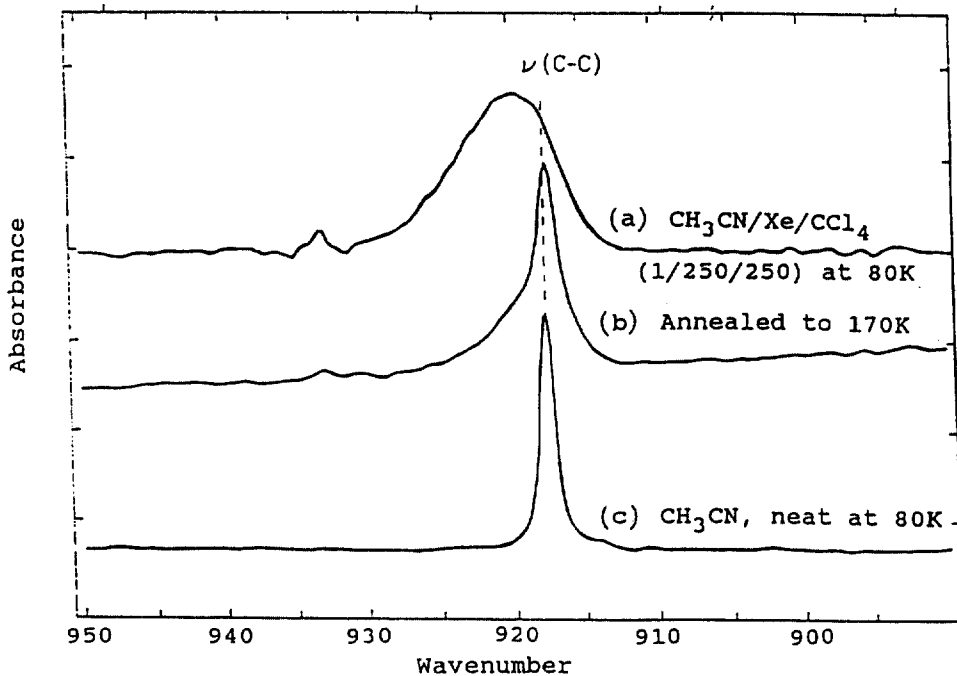
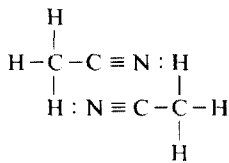


Figure 5. $\nu(\text{C}-\text{C})$ Band of Acetonitrile

170K까지 온도를 상승시키면 매트릭스에 의한 격리효과가 없어지고 아세토니트릴만 퇴적시켜 구한 것과 같은 스펙트럼을 보여 준다.

$\nu(\text{C-H})$ 밴드의 이동: Fig. 6에서 보는 바와 같이 940cm^{-1} 밴드는 매트릭스에 격리된 상태(a)에서 흡수 파수가 감소하는 방향으로 이동되었다. 이것은 단위체로 존재할 때 탄소-수소 결합 사이의 전자 밀도가 이합체 등 클러스터보다 감소함을 나타내는 것이다. 탄소-수소 신축진동도 170K까지 어닐링(annealing)하면 매트릭스 효과가 없어지는 것을 관찰할 수 있다.

이상에서 아세토니트릴의 적외선 흡수 스펙트럼을 매트릭스에 희석된 조건과 매트릭스가 없는 조건에서 비교하였다. 매트릭스와 함께 퇴적된 조건에서 아세토니트릴의 단위체의 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 와 $\nu(\text{C-C})$ 밴드는 적색이동을, 그리고 $\nu(\text{C-H})$ 밴드는 적색이동을 보여 준다. 이러한 적외선 스펙트럼 결과로부터 아세토니트릴의 이합체의 구조를 아래와 같이 그려볼 수 있다:



위의 그림과 같이 매트릭스 분자들에 의해 희석된 환경에서 아세토니트릴의 이합체는 메틸그룹이 서로 반대 방향으로 향하고 $\text{C}\equiv\text{N}$ 그룹이 서로 평행하게 배열된 모양을 하고 있다고 생각된다. 이 모양의 이합체(dimer)에서 단위체와 비교하여 $\text{C}\equiv\text{N}$ 및 C-C 결합의 서로 이웃하는 분자와의 상호작용에 의해 전자밀도가 감소하고, C-H 결합의 전자밀도는 증가할 것으로 예상할 수 있다. 이합체를 이루는 분자들의 분자간 상호작용(intermolecular interaction)이 분자내 힘장에 미치는 영향이 Fig. 4부터 Fig. 6에 나타난 밴드의 이동으로 나타난 것이다. 온도가 증가하여 매트릭스 분자들의 유동이 생기면 격리되어 있던 아세토니트릴 분자들은 주변에 격리되어 있던 다른 아세토니트릴 분자들과 상호작용하여 multimer의 형태로 되는 것이다. 위와 같은 반평행(antiparallel) 모양의 아세토니트릴 이합체는 14K에서 원적외선 분광법으로 Knoezinger와 Leutloff에 의해서도 발표되었다²⁸. 이것은 10K에서의

acetonitrile의 구조가 80K에서도 같이 유지된다는 것을 의미한다.

3.2. 디메틸포름아미드(DMF)에 대한 연구

80K에서 구한 DMF의 적외선 흡수 스펙트럼은 Fig. 7에 있다. 여기서는 순수한 DMF만 액체질소 온도에서 퇴적시킨 후에 측정된 스펙트럼[Fig. 7(c)]과 사염화탄소 [Fig. 7(a)]와 Xe[Fig. 7(b)]에 1/500의 비율이 되게 저온창에 퇴적시켜 구한 스펙트럼들을 비교하였다. DMF의 $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C-N})$, $\delta(\text{CH}_3)$, 그리고 $\nu(\text{C-H})$ 에 해당하는 적외선 흡수 밴드들을 순수한 DMF와 사염화탄소 또는 Xe 매트릭스와 동시에 퇴적시킨 DMF를 비교한 것을 Table 2와 Fig. 7 및 9에 나타내었다. 밴드의 세기가 상대적으로 큰 $\nu(\text{C=O})$ 와 $\nu(\text{C-N})$ 을 비교하여 보면 사염화탄소 매트릭스에서 띠너비(band width)가 좁아진다. 이것은 액체질소 온도에서 사염화탄소가 Xe보다 훨씬 단단한 고체로 존재한다는 사실과 관련되어 있다. Fig. 7(a)에서 사염화탄소 매트릭스내에서 DMF의 카르보닐기의 신축진동에 해당하는 밴드가 두 개로 분리되는 경향을 볼 수 있다. 적외선 흡수 스펙트럼을 전체적으로 관찰하면 매트릭스에 의해 격리된 환경에서 밴드의 이동을 관찰할 수 있다. 그러나 아세토니트릴의 경우와 마찬가지로 각기 크기가 다른 클러스터에 해당하는 밴드의 분리는 관찰되지 않는다. 이것은 액체질소 온도가 한 종류의 클러스터만을 유지하기에는 다소 높기 때문일 것이다.

$\nu(\text{C=O})$ 밴드의 이동: Table 2와 Fig. 7에서 보이는 바와 같이 DMF의 $\nu(\text{C=O})$ 밴드는 매트릭스와 동시에 퇴적된 조건에서 흡수 파수가 증가하는 방향으로 이동한다. DMF의 C=O 결합 사이의 전자밀도는 단위체의 경우에 가장 높다. 따라서 단위체가 존재할 수 있는 조건, 즉 매트릭스와 함께 퇴적시킨 후에 측정된 흡수 밴드가 적색이동을 일으킨다. 매트릭스에 격리된 상태에서 온도를 증가시키면 밴드의 위치가 DMF만 퇴적되어 있을 경우와 같게 된다.

$\nu(\text{C-N})$ 밴드의 이동: Fig. 8에 $\nu(\text{C-N})$ 밴드를 CCl_4 매트릭스, Xe 매트릭스, 그리고 매트릭스가 없는 조건에서 구한 것을 나타내었다. 세 개의 밴드 중에서 밴드 세기가 가장 큰 $1,100\text{cm}^{-1}$ 밴드의 이동을 보자. 매트릭스와 동시에 퇴적된 조건에서 밴드는 적색이동을, 즉 C-N 결합의 전자밀도가 multimer에 비하여 감

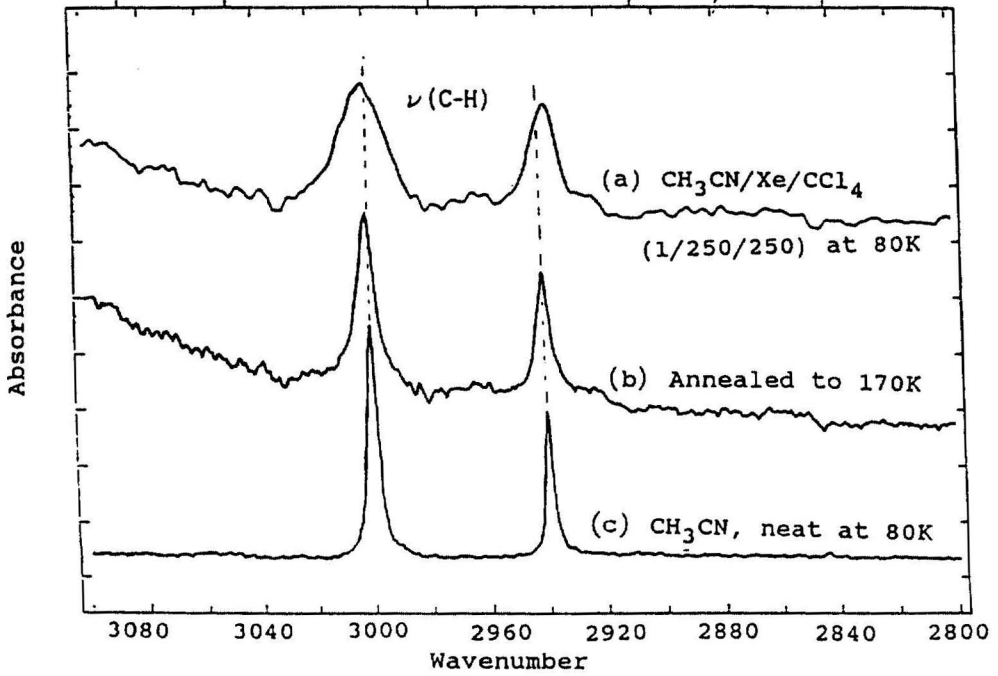


Figure 6. $\nu(\text{C-H})$ Band of Acetonitrile

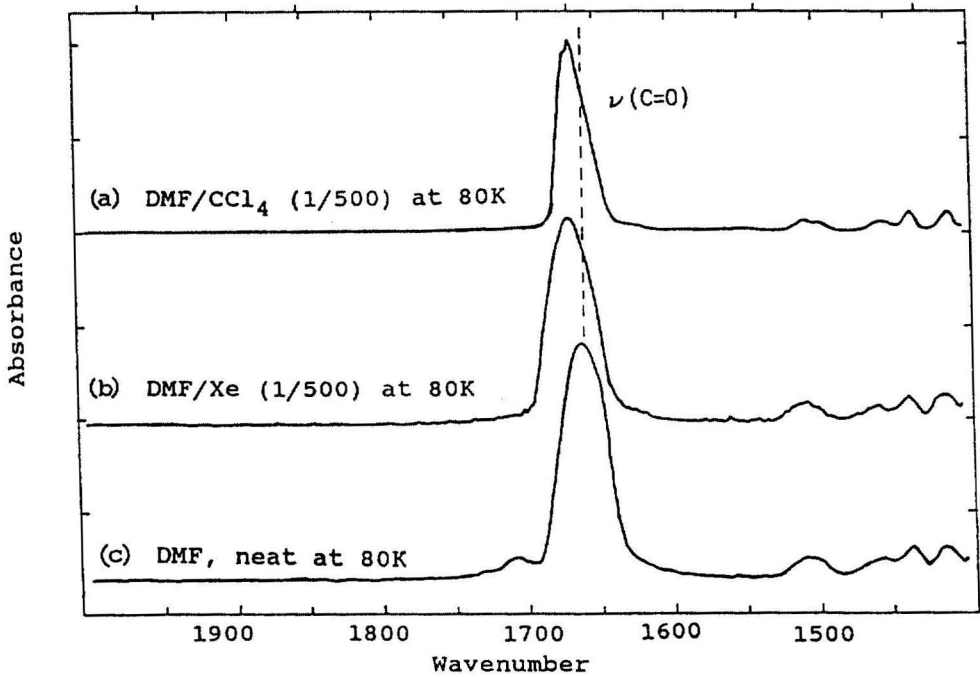


Figure 7. $\nu(\text{C=O})$ Band of DMF at 80K

Table 2. Infrared Absorption Bands of the Dimethylformamide at 80K, cm⁻¹

	DMF	DMF/Xe (1/500)	Shift	DMF/CCl ₄ (1/500)	Shift
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1,660.70	1,666.25	+5.55	1,667.21	+6.51
				1,669.86 (doublet)	+9.16
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1,254.51	1,254.75	+0.24	1,255.71	+1.20
	1,099.98	1,099.26	-0.72	1,096.13	-3.85
	1,064.06	1,064.06	0	1,062.62	-1.44
$\nu(\text{C}-\text{H})^*$	2,929.19	2,929.67	+0.48	2,931.60	+2.41
$\delta(\text{CH}_3)$	1,456.52	1,456.52	0	1,456.52	0
	1,436.51	1,436.51	0	1,435.31	-1.20
	1,414.09	1,411.68	-2.41	1,409.27	-4.82
	1,390.95	1,391.43	+0.48	1,389.26	-1.69

* : The band intensity is too weak.

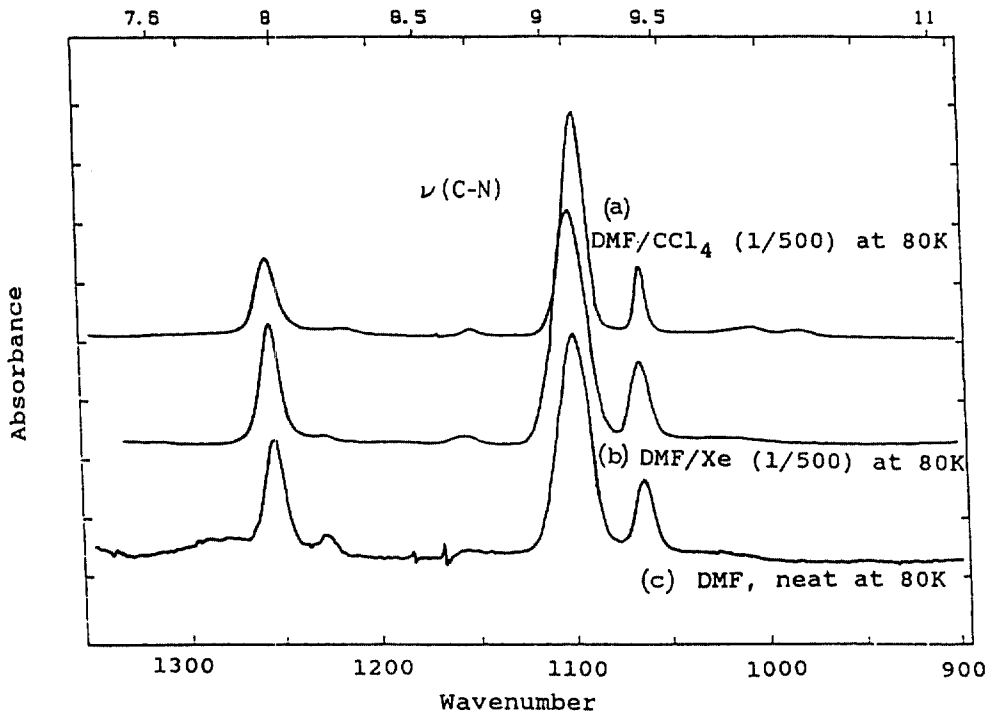


Figure 8. $\nu(\text{C}-\text{N})$ Band of DMF at 80K

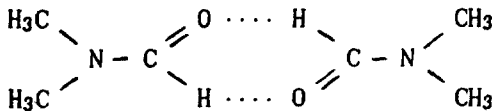
소한 결과를 보여 주고 있다. 이것은 DMF 분자의 큰
 conjugation 효과가 단위체 구조보다는 이합
 체 이상의 클러스터에서 더 크게 나타나기 때문일 것

이다.

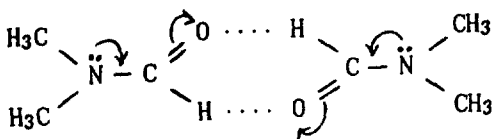
$\delta(\text{CH}_3)$ 밴드의 이동: Table 2에서 보는 바와 같이
 이동하는 정도는 매우 작으나 전체적으로 밴드는 적색

이동을 하였다. 이것은 이합체를 구성할 때 메틸그룹의 전자밀도가 조금 감소하는 것으로 해석할 수 있다. 아세토니트릴 이합체의 경우에 메틸그룹은 이합체를 이루는 C≡N 결합에 가까이 위치해 있다. DMF 이합체의 구조에서는 다른 분자에 있는 메틸그룹이 이합체에 직접 관계하는 카르보닐기로부터 서로 멀리 또는 반대 방향에 놓여 있을 것으로 보인다.

ν(C-H) 밴드의 이동: ν(C-H) 밴드는 세기가 지나치게 약하여 밴드의 이동을 정량적으로 해석하는데 어려움이 있다. 다만 밴드의 상대적인 세기가 세 가지 다른 조건에서도 서로 거의 같게 관찰되었다. 매트릭스 분자들과 함께 퇴적된 조건에서 ν(C=O) 밴드는 청색이동을 많이 하고, ν(C-N) 밴드와 δ(CH₃) 밴드는 적색이동을 조금 하였다. 이러한 사실을 토대로 매트릭스에 의해 둘러싸인 환경에서의 DMF의 이합체의 구조를 아래와 같이 그려볼 수 있다:



위의 그림과 같이 DMF의 이합체는 두 개의 수소결합을 가지면서 선형으로 배치되는 모양을 하고 있다고 생각된다. 이합체에서 C=O 결합 사이의 전자밀도는 감소하고, C-N 결합 사이의 전자밀도는 아래의 그림과 같이 혼쥬레이션 효과에 의해 증가함을 예상할 수 있다.



4. 결 론

액체질소 온도에서 아세토니트릴과 디메틸포름아마이드의 이합체의 구조를 알아 보았다. 아세토니트릴의 이합체는 반평행(antiparallel) 구조를 하고 있으며,

DMF의 이합체는 선형으로 마주 보는 구조를 하고 있는 것으로 해석된다. 온도를 상승시키면 단위체 또는 클러스터에 해당하는 위치로부터 매트릭스가 없는 환경에서 구한 시료의 스펙트럼과 같은 위치로 밴드가 이동하는 것이 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 1989년도 한국과학재단의 신진연구비의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

인용문헌

1. F. Carnovale, J. B. Peel, and R. G. Rothwell, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6261(1986).
2. C. Girardet and A. Lafhlifi, *J. Chem. Phys.*, **83**, 5506(1985).
3. Z. Latajka and S. Scheiner, *J. Chem. Phys.*, **84**, 341(1986).
4. S. Y. Liu, C. E. Dykstra, K. Kolenbrander, and J. M. Lisy, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2077(1986).
5. D. N. Nelson, Jr., G. T. Fraser and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, **83**, 6201(1985).
6. T. Nishiya, N. Hirota, H. Shinohara and N. Nishi, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2260(1985).
7. S. Suezter and L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **87**, 5131(1987).
8. G. A. Pubanz, M. Maroncelli and J. W. Nibler, *Chem. Phys. Lett.*, **120**, 313(1985).
9. J. A. Barnes and T. E. Gough, *J. Chem. Phys.*, **86**, 6012(1987).
10. F. Fleyfel and J. P. Devlin, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7292(1989).
11. L. Andrews and G. L. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **88**, 425(1984).
12. E. Knoezinger, H. Kollhoff and W. Langel, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4881(1986).
13. R. A. Evans, P. Lorencak, T. K. Ha and E. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7261(1991).
14. R. S. Rouf, T. I. Emilsson, T. D. Klots, C. Chung and H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1557(1988).

15. D. S. Anex, E. R. Davidson, C. Douketis and G. E. Ewing, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2913 (1988).
16. E. Knoezinger, W. Langel and H. Kollhoff, in "Dynamics of Molecular Clusters" J. Lascombe (ed.), Elsevier Sci. Pub., 1987, p.583-587.
17. E. Knoezinger, P. Hoffmann, M. Huth, H. Kollhoff, W. Langel, O. Schrems, and W. Schuller, *Mikrochim. Acta*[Wien] 1987, III, p. 123-140.
18. F. Huisken and T. Pertsch, *J. Chem. Phys.*, **86**, 106(1987).
19. K. W. Jucks and R. E. Miller, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2196(1988).
20. L. H. Jones and B. I. Swanson, *J. Phys. Chem.*, **95**, 86(1991).
21. M. Gallant, M. T. P. Viet and J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 721(1991).
22. "Vibrational Spectroscopy of Trapped Species", H. E. Hallman (ed.), John Wiley & Sons. London, 1973.
23. N. F. Ramsey, "Molecular Beams", Oxford Univ. Press, Oxford. 1956.
24. E. Knoezinger, H. Kollhoff, O. Schrems and W. Langel, *J. Mol. Struct.*, **141**, 399(1986).
25. K. Kim, and H. S. Kim, Poster #37 at 67th Annual Meeting of the Kor. Chem. Soc., Apr. 26-27, 1991. Seoul, Korea.
26. T. B. Freedman, and E. R. Nixon, *Spectrochimica Acta. A*, **28**, 1375(1972).
27. A. Givan, and A. Loewenschuss, *J. Mol. Struct.*, **98**, 231(1983).
28. E. Knoezinger, and D. Leutloff, *J. Chem. Phys.*, **74**, 4812(1981).