総説と解説

フーリエ変換マイクロ波分光法 —新しい可能性を秘めたマイクロ波分光法—

遠 藤 泰 樹

東京大学教養学部 東京都目黒区駒場 3-8-1 (〒153)

(1995年 5 月 7 日 受理)

Fourier-Transform Microwave Spectroscopy.
A microwave spectroscopic method with new possibility

Yasuki ENDO

Department of Pure and Applied Sciences, College of Arts and Sciences,
The University of Tokyo, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153

(Received May 7, 1995)

1. はじめに

マイクロ波分光法は、すでに長い歴史を持ち、技術的には成熟した分光法であると考えられてきた。特にクライストロンのような発振器やマイクロ波コンポーネントの入手が容易なセンチ波領域は早くより活発な研究が行われ、現在ではこの波長域で新しい技術的な可能性や、魅力的な研究テーマを見いだすのは困難になりつつあった。そのため、マイクロ波分光法による研究の最前線は、より周波数の高いミリ波やサブミリ波領域の分光へと向かっていった。特に、最近になってミリ波・サブミリ波領域の優れた倍周器や、発振器が比較的容易に手にはいるようになったこともあり、数100 GHz から1000 GHz 位までの周波数領域の分光器で、かなり性能の高いものが作られるようになってきている。

技術的には高度なものが要求されコストがかかるにもかかわらず、より高い周波数での分光が積極的に試みられている一つの理由は、マイクロ波の遷移では、吸収強度が遷移周波数の2~3乗に比例して強くなることにある。このため、高い周波数領域では極めて高感度の分光器を作ることができ、特に不安定分子のように生成の困

難な分子種の分光に威力を発揮する。しかしながら、この方法による感度の向上にもある限界が存在する。研究対象とする分子がある程度大きくなると、ミリ波や、サブミリ波の領域では観測可能な遷移が回転の量子数 J の大きな状態間の遷移になる。そのような場合、マイクロ波分光で通常は期待される超微細分裂を観測できないとか、観測可能な遷移の数が増えて解析が困難になるなどの問題を生じる。また、分子のサイズに比べ周波数が高すぎると、エネルギーの高い準位間の遷移になり、ボルツマン因子の影響で感度の上昇が相殺されてしまうこととなる。そのため、センチ波の領域でこれまでの伝統的な吸収分光法に変わる新しい可能性を持つ分光法が、望まれていた。技術的にはすでに開発の余地が少ないと考えられていたセンチ波の領域で、そのような可能性を秘めた新しい分光法として、フーリエ変換マイクロ波分光法が注目を浴びるようになってきているのである。

本稿では、このフーリエ変換マイクロ波分光法の原理と実際に作られている装置について説明し、どのような研究に应用されているか、更に、今後どのような可能性があるかを述べたい。

2. フーリエ変換マイクロ波分光法の動作原理

マイクロ波領域ではクライストロンや、最近進歩の著しい半導体の発振器など、周波数が可変でスペクトル純度の高いコヒーレントな光源が使えるので、分解能が分子自体の線幅で決まるような高分解能分光を容易に実現できる。一方、この領域では遷移の上側と下側の準位間のエネルギー差が常温の熱エネルギーに比べて小さく、準位間の分布数が接近しているため、赤外分光や可視、紫外分光の場合と比べ吸収係数が極めて小さくなる。このような小さな吸収の変化を観測するために、通常は、分子自体に変調を掛けるシュタルク変調法が使われる。周波数が高くなってミリ波、サブミリ波の領域になると、分布数の差が比較的大きくなり、吸収係数も増してくるので、より直接的に吸収の変化を観測する光源変調法を使うことができるようになるが、センチ波の領域では実用的ではない。シュタルク変調法は、分子自体がある程度以上の永久双極子モーメントを持っている必要があることや、吸収セルの中に電極を挿入し、電圧をかける必要があること等のため、分光の対象になるのは主として極性の比較的大きな安定分子に限られてきた。光源がコヒーレントであるという特性を積極的に利用して、シュタルク変調法の限界を打破し、より高い感度を得ることのできる分光法として考え出されたのがフーリエ変換マイクロ波分光法である。

この方法は、核磁気共鳴法で普通に使われている方法、すなわちフーリエ変換型 NMR 法、に直接対応するものである。図 1 に示すように、マイクロ波のパルスを分子に照射すると、分子系にはお互いに位相の揃った分極が生じる。外部からの電界が消えると、その分極が二つの状態のエネルギー差に等しい振動数のマイクロ波を輻射する。マイクロ波の輻射は、分子系の緩和時間に対応した減衰振動となって観測され、これを自由減衰振動 (Free Induction Decay, FID) と呼ぶ。この FID 信号が最も強くなるのは、マイクロ波の電界強度とパルス幅の積が $\pi/2$ パルスの条件を満たすときである ($\mu E \Delta t / \hbar = \pi/2$)。ここで分極を生じさせるマイクロ波のパルス幅が十分に短ければ、その周波数は分子の遷移周波数に必ずしも正確に一致している必要はない。一方、分極した分子系が輻射するマイクロ波の周波数は、正確に分子の遷移周波数に一致しているので、その差の周波数を知ることができれば分子自体の遷移周波数を決定することができる。

この方法では、分極を起こさせるための入射マイクロ波パルスの影響をうまく除くことが出来れば、観測する

図 1 フーリエ変換マイクロ波分光法の原理

のは分子自体の発するマイクロ波なので、吸収分光法のようにマイクロ波源のノイズや、吸収セル内でのマイクロ波の透過の周波数依存性などがスペクトルの観測を妨害しない。また、この方法では、入射するマイクロ波パルスのパルス幅の逆数に比例する周波数領域を一度に観測できる。そのため、一定の周波数範囲の分光を行なう場合、連続的に周波数を変えながら吸収を観測する通常の分光法に比べ、理論的にはより高い感度を得ることが出来る。実際、フーリエ変換法で得られる S/N 比と通常の吸収分光法で得られる S/N 比との間には、双方の観測が理論的に行なわれるとすると、次のような関係式が成り立つ¹⁾。

$$(S/N)_{\text{FTMW}} / (S/N)_{\text{CWabs}} \doteq 2(F/\Delta)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 F はフーリエ変換分光法により一度に観測できる周波数領域の幅で、これはほぼ入射マイクロ波のパルス幅の逆数に対応する。 Δ は吸収線の線幅 (半値全幅) である。吸収線の幅は実験条件で決まるので、フーリエ変換法で大幅に感度を改善するには、入射マイクロ波パルスの幅を短くしてできるだけ広い領域を観測するようにするとよい。このとき、遷移に対しては $\pi/2$ パルスの条件を満たす必要があるので、広い範囲を一度の観測するには大きなマイクロ波のピークパワーが必要となる。特に分子の双極子モーメントが小さい場合には、狭いパルス幅でこの条件を満たすのは困難になり、観測可能な周波数範囲を余り広く取ることはできない。ところが、シュタルク変調法で双極子モーメントの小さな分子の吸収を観測する場合にも、分子に対して変調がかかりにくくなり実効的な感度が大きく低下する。そのため、実際に実験条件で比較すると双極子モーメントの小さな分子の分光に対しても、フーリエ変換分光法の方が有利である。

更にフーリエ変換分光法では、マイクロ波の吸収分光法で問題になる吸収の飽和効果が存在しないため、試料の圧力を充分低くして測定すると、分子のドップラー幅

で分解能が決まる高分解能分光が可能になる。一方、分子からの非常に弱いマイクロ波放射を高感度に検出するため、実験装置の構成はやや複雑になる。また、入射パルスのパルス幅やマイクロ波の強度などの実験条件の設定が微妙で、観測されたスペクトル線の相対強度などを問題にするときには注意が必要となる。

3. フーリエ変換マイクロ波分光器の実験

前節で述べたような特徴を持つフーリエ変換マイクロ波分光法を初めて実現して、分子の回転スペクトルの観測が可能であることを示したのは Ekkers と Flygare である¹⁾。図2に彼らの装置のブロックダイアグラムを示す。この装置では導波管を吸収セルとして用いている。なるべく広い領域を一度に観測するために、マイクロ波発振器の出力を TWT アンプで20 W に増幅したものを入射マイクロ波として用いている。これをマイクロ波のスイッチで幅の狭いパルス（パルス幅約10 ns）に成形して吸収セルに導入する。分子が放出する FID 信号は微弱なので、検出にはヘテロダイン検波法を用いる。ヘテロダイン検波用のミキサーに分極用の強力なマイクロ波パルスが入って信号観測系を飽和させるのを防ぐために、導波管の出口側にもう一つマイクロ波スイッチが入れてある。これは入射パルスが終わった直後に開く。ヘテロダイン検波された信号は更に周波数を落として A/D コンバータに導かれる。A/D コンバータのサンプリング周期は20 ns であり、彼らの装置では40 MHz の領域を一時に観測できた。前節で示した式に対応する感度の改善を得るためには、このパルスの観測を FID 信号の減衰時間に対応する周期で繰り返し、データを積算する必要がある。そのため、彼らは特別に1ビットの A/D 変換器と高速積算回路を製作した。繰り返し周期

図2 導波管型フーリエ変換マイクロ波分光器のブロック図（文献1）より）。

図で1-4はマイクロ波のスイッチであり、PD とあるのは周波数安定化装置。

としては30 kHz を得ており、結果として観測時間当りの感度がシュタルク分光法に比べかなり高くできることを示した。

導波管の吸収セルを用いたフーリエ変換マイクロ波分光器を発表してから数年の後、Flygare らはファブリーペロー型の共振器を用いた新しい形式の分光器を発表した²⁾。導波管を使用したフーリエ変換型分光器は、シュタルク変調型の分光器に比べ、高感度であるにもかかわらず、装置の特にマイクロ波回りとデータ取り込みの部分が複雑になる上に、導波管を吸収セルに用いたために分光の対象が安定分子に限られた。そのため、シュタルク変調法による分光が困難な双極子モーメントの小さな安定分子以外に新しい研究テーマを見いだすことができず、それほど普及をしなかった。これに対してファブリーペロー型の共振器を使用した分光器は、超音速ビーム法と組み合わせてビーム中の分子のスペクトルを観測できる装置であり、特に分子間錯体の研究に威力を発揮し広く注目を集めた。現在では、フーリエ変換型のマイクロ波分光器という場合は、ほとんどこの型のものを指す。

この形式の分光器では、導波管の吸収セルの中にマイクロ波パルスを照射して吸収セル中に存在する分子に分極を生じさせる代わりに、図3に示すようなファブリーペロー型の共振器にマイクロ波を照射し、その共振器の間の分子に分極を起こさせる。通常、共振器は直径30-50 cm のアルミニウム製の球面鏡2枚で構成する。この型の共振器では約10,000程度のQ 値を得ることができ、共振器内の実効的な電界強度を高くできる。そのた

図3 ファブリーペロー型分光器本体の概念図。

め、1 デバイ程度の双極子モーメントを持つ分子に対しては、入射マイクロ波のパワーが 1 mW 程度であれば十分に $\pi/2$ パルスの条件を満たすことが出来る。一方、共振器を用いているため一度に分極を起こさせることのできる周波数範囲はかなり狭い (Q が 10,000 程度あるので、10 GHz では分子を分極可能な周波数範囲は共振器の共振周波数の前後 1 MHz 程度である)。また、吸収線の線幅 (フーリエ変換分光法の場合は FID 信号の持続時間の逆数) が、この共振器の共振幅に比べ十分に狭くなければならないが、観測可能な周波数範囲があまり広くないので、フーリエ変換法で時間領域の観測をすることによる感度の改善は、前節の導波管を用いた装置の場合に比べるとそれほどではない。一方、観測範囲が狭いので A/D 変換器のサンプリング周期は 250–500 ns 程度で充分である。更に大出力のマイクロ波増幅器を使用する必要がないこともあり、分光器を実現するためのエレクトロニクスはかなり簡単になる。これに対し、吸収セルに相当する部分は大きな球面鏡を収容して全体を真空中に排気する必要があるため、かなり大がかりになる。

このファブリーペロー型の分光器の最大の特徴は、共振器の間に分子を超音速ビームとして流し、回転温度が極めて低い分子のスペクトルを観測できることにある。マイクロ波の領域では、常温の熱エネルギーに比べ遷移のエネルギーがずっと小さいため、観測しようとする遷移の上と下の状態の分布数の差が極めて小さく、通常はこのことがこの周波数領域の分光法の感度を制約している。一般の吸収分光法では吸収セルをドライアイスや液体窒素で冷却するのが有効であり、しばしば用いられてきたが、この方法が適用できるのは低温でも観測に必要な蒸気圧を持つ分子に限られる。これに対し超音速分子ビーム法では、断熱膨張により分子を冷却するので、試料となる分子の蒸気圧の制約無しに回転温度が数 K 程度の状態を作り出すことができる。実際に超音速ビームによる冷却の効果で得られる感度の向上には著しい。比較的初期の構成の分光器でも通常のシュタルク分光法に比べると存在比が 1 桁少ない同位体種が観測可能であった³⁾。現在では、後の章で述べるように更に装置の感度の向上が図られてきており、大体親分子の 10^{-6} 以下の存在比の成分まで検出できるようになっている。図 4 に我々の装置で観測した $^{18}\text{O}^{13}\text{CS}$ 分子の自然存在比でのスペクトルを示す。

図 5 にファブリーペロー型の分光器のブロックダイアグラムを示す。これは、我々の研究室で現在使用しているものである⁴⁾。入射マイクロ波は、導波管型の分光器

図 4 $^{18}\text{O}^{13}\text{CS}$ (天然存在比 2×10^{-5}) の $J=1-0$ 遷移のスペクトル。
横軸は中心周波数 11,381.852 MHz からのオフセット。1000回の積算 (観測時間 200 秒) 結果をフーリエ変換して得たもの。

の場合のように大出力である必要がないので、50~100 mW 程度の出力を持つ YIG 発振器の出力をそのまま用いることが出来る。また、双極子モーメントの大きな分子の分光に限れば、1 mW 程度の出力で充分であるので、マイクロ波帯の周波数シンセサイザーの出力を用いることも可能である。図 6 にこの型の装置での 1 回の観測のタイミングチャートを示す。分子を超音速ビームとして噴出するためにパルスバルブを開いてから分子が共振器内に到着するまで一定時間待った後、マイクロ波のパルスを照射して分子を分極させる。マイクロ波パルスの照射直後は、まだ強いマイクロ波の電界が残っているので、多少の遅延時間をとってデータのサンプリングを開始する。後で述べるように、超音速ビームとして噴出する気体を放電して不安定分子を生成する場合などには、バルブを開いた後適当な遅延時間をとって放電パルスを印加する。これらのタイミングは、個々の実験に合わせて最適化する必要がある。我々は、デジタル的に時間を設定できるタイミング発生器を製作し全体を制御している。

共振器が十分に高い Q 値を持つためには、マイクロ波の出力をうまくファブリーペロー型の共振器の中に導くとともに、この共振器から効率的に FID 信号を取り出す必要がある。我々の装置では、マイクロ波と共振器とのカップリングには L 型のアンテナを用いた。その他の部分はすべてマイクロ波の同軸ケーブルと、これに

図5 ファブリーペロー型分光器のブロックダイアグラム

図6 ファブリーペロー型分光器の1回の観測の
タイミングチャート

適合したマイクロ波コンポーネントを用いている。L 型のアンテナは、観測周波数で $1/4$ 波長の条件を満たしているべきなので、広い周波数領域をこの条件を満たしてカバーするためにアンテナを交換可能な構造にして、いくつかの長さの異なるアンテナを用意して最適な長さのものを使用できるようにしている。

FID 信号をヘテロダイン検波してからの信号処理は導波管型のものとはほぼ同じであるが、観測する周波数範囲が狭いので中間の増幅器の帯域幅は狭くてよい (2~3 MHz). また、信号の A/D 変換も、要求されるサンプリング周期が 250~500 ns 程度なので、特に高速の A/

排気する。観測領域がノズルの出口から30 cm 位離れているので、その点で超音速ビームの条件を満たすには、動作時のチェンバー内の圧力を 10^{-4} Torr 以下に保つ必要がある。一方、拡散ポンプのオイルがマイクロ波の伝搬に影響を及ぼすことはほとんどないので、冷却したバップルを付けるなど特に真空の質に注意を払う必要はない。

前述のようにこの型の装置では、1回の観測範囲が励起マイクロ波の周波数の前後1 MHz 程度である。また、観測に先立って鏡面間隔を調整して共振器の同調点に合わせておく必要がある。従って、一定の周波数範囲の観測を行うには、このような測定を例えば1 MHz ステップ毎に繰り返すことになる。一般に共振器の鏡面間隔をコンピュータ等を用いてステップングモータで制御し、共振点がマイクロ波の周波数に追従するようにする。非常に弱い吸収線を観測する場合以外は、40-100 パルス程度の積算で充分なことが多いので、大体1時間に100-200 MHz の領域を観測できる。

4. 装置の改良

この分光法が開発された当初数年の間は、適当な分子の混合気体を超音速ビームとして噴出することで種々の新しい分子錯体の分光が可能であったので、装置の感度を向上するための努力は特に払われてこなかった。1980年代の終わり頃になって3量体以上の分子錯体の分光や、無極性分子の分子錯体、不安定分子の分光等が盛んに試みられるようになるのに合わせて、高感度化への要求が高まり、そのための様々な工夫が行われるようになってきた。

Gutowksy⁵⁾等は、1つの気体のパルスに対して多数のマイクロ波パルスを当ててFID信号を観測し、全体としての観測時間を節約することを試みた。通常のパルスバルブを用いた場合、気体はほぼ1ミリ秒位の時間噴出している。これに対し、一つのマイクロ波に対し、FID信号の持続時間は、100マイクロ秒以下である。彼らは、1回の気体パルスに対し、最大16パルスのマイクロ波を当て、FIDを観測できるようにして積算回数を増し、感度の向上を図った。

また、著しい感度の向上の得られた方法として、超音速ビームを通常の配置のように共振器の横から噴出するのではなく、図7に示すようにマイクロ波の進行方向に噴出する方法がある⁶⁾。試料を共振器の横から噴出した場合には、気体のジェットがマイクロ波の進行方向に対し前後に広がったものを観測することとなり、これによるドップラー広がりが生じ、信号のピーク強度が小さ

図7 軸方向から分子を噴射する分光器の例。
この場合は、レーザー蒸発法と組み合わせている（文献30）。

くなってしまふ。これに対し、軸方向に噴出した場合は、マイクロ波の進行方向に直進する成分だけを観測するためドップラー広がり小さくなり、信号強度が増大する。実際、この方法ではほぼ1桁の感度の向上が見られることが報告されている。実際には共振器の中のマイクロ波は定在波なので、気体の進行速度に対し正・負両側のドップラーシフトが生じる。そのため、観測されるスペクトルは、一つの吸収線に対して幅の狭い2本のピークを持つものとなる。横方向噴射の場合、線幅が20-30 kHz であるのに対し、軸方向の噴射の場合のスペクトル線の幅は2-3 kHz 程度である。実用上は、共振器の球面鏡の中心から気体を噴出させる必要があるため、不安定分子の分光を行う場合のように、ノズルに様々なものを取り付ける必要がある場合には、このような構成を取るのが困難になる。そのため、安定分子の分光以外にはまだ余り試みられていない。

一方、FID信号の処理系にも様々な工夫が行われるようになってきている。そのひとつが、シングルサイドバンド検出である。通常、FID信号は2段のヘテロダイン検波をして励起マイクロ波とのビート信号の形で取り出す。これを時間軸でサンプリングして、フーリエ変換をパワースペクトルとして表示する。このようにして得られるのは、励起マイクロ波からの差の絶対値の位置にピークを持つスペクトルである。そのため、観測されたスペクトルそのままでは、吸収線が励起マイクロ波の高周波側にあったのか低周波側にあったかを決定することはできない。また両側の雑音成分が同じ周波数の点に重なって観測されることとなり、S/N比の上からも好ましくない。励起マイクロ波の高周波側と低周波側の信号を分離して観測できれば、スペクトルの解析が容易になるだけでなく、感度の向上も期待できる。これを実現するひとつの方法が、Quadrature Mixer と呼ばれるミキサーを用いるもので、これを用いると図8のよう

図8 Quadrature Mixer の原理図

に $\sin$ と $\cos$ の2成分が検波出力として取り出せるので、これを複素フーリエ変換して高周波側と低周波側の信号を分別することができる⁴⁾。更に別の方法としては、2段目の周波数変換で、ゼロビートを取る代わりに数MHzの周波数の位置に信号を落とし、これをサンプリングしてフーリエ変換する方法がある。この場合、局部発振信号の位相が元のマイクロ波に対し、一定の関係にある必要がある⁷⁾。

初期の頃の作られた装置の観測可能な周波数範囲は、殆どが8-18GHzであった。この理由の一つは、この型の分光器を実現するのに必要なマイクロ波スイッチやミキサー、発振器など様々なコンポーネントが手に入りやすいことである。また、分子錯体の回転定数は一般にかなり小さいので、上限の周波数として18GHzもあれば充分なだけの回転線を観測できることもあった。一方、より低い周波数の観測は、装置的な問題は少ないが、一般に検出感度が低くなってしまう。最近の様々な工夫により、検出感度の向上が図られてきたので、2GHz程度の低い周波数の信号まで観測できるようになってきている⁸⁾。この場合には、共振器の鏡面のサイズを大きくする必要がある。高周波側に更に観測可能な周波数を伸ばすことは、回転定数が比較的小さくなる分子錯体の分光に関しては、それほど必然性はないが、単体の不安定分子のスペクトルを観測する上では新しい可能性を開く。最近になって、より高い周波数の観測できるように装置を改良する試みがなされるようになってきた。現在のところ、40GHzまでをカバーする装置が作られている⁹⁾。この周波数領域までは、最近のマイクロ波技術の進歩により同軸型の様々なマイクロ波コンポーネントが手にはいるようになったので、より低い周波数領域とあまり大きな変更なく周波数を拡張できるが、これ以上の周波数領域への拡張には、導波管のマイクロ波コンポーネントを使う必要が出てくるので、マイクロ波の引き回

しなどの点で困難が大きくなってくる。

5. 極性分子の分子錯体の分光

パルス超音速分子ビーム法と組み合わせたフーリエ変換分光器は、超音速ビーム法が分子錯体の分光に適していることから数多くの分子錯体の分光に適用されてきており、現在でもこの分光法の適用分野として重要な位置を占めている。実際、Flygareらが、この型の分光器の開発の報告に先だってKr-HClの分光結果を報告した¹⁰⁾のを始めとして、次々と各種の分子錯体の分光結果を報告しこの分光法の威力を示したことでこの分光法が注目されるようになったのである。

これまでにこの方法で分光された分子錯体は、比較強い水素結合をしているハロゲン化水素を含む錯体にとどまらず広い範囲におよんでいる。フーリエ変換分光法が開発されて15年あまりの研究の歴史の中で、安定分子の2量体は膨大な分光結果が積み重ねられてきており、それら一つ一つについてここで論じるのはもはや不可能といえるほどになっている。フーリエ変換マイクロ波分光によって得られる結果、特に各種同位体種の精度の高い回転定数や、遠心力歪み定数、核四重極子相互作用定数などは、これら様々な系の分子間相互作用ポテンシャルの決定に重要な役割を果たしている。

分子錯体の分光が、分子間相互作用に対して重要な寄与をすることを考えるとき、2量体以上の多量体のスペクトルの観測も一つの大きなテーマになる。最初にこの分光法で、3量体以上の多量体のスペクトルを観測したのは、Gutowsky等のグループである。彼らは、 $\text{Ar}_2 \cdot \text{HF}$ のスペクトルの観測を報告した後¹¹⁾、一連の系の分光を行い、5量体である $\text{Ar}_4 \cdot \text{HF}$ ¹²⁾の観測までを報告している。彼らは又、HCNの直線型の3量体のスペクトルなども報告しているが¹³⁾、最近の興味深い結果としては、 $(\text{Ar})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ の型の多量体のスペクトルの観測と、その構造の報告¹⁴⁾が挙げられる。

6. 無極性分子同士の分子錯体の分光

マイクロ波分光法は、分子・分子錯体の純回転スペクトルを観測するのであるから、永久双極子モーメントが存在しない系は、観測対象にならない。ところが、分子間相互作用に興味を持たれている系の中には、無極性分子の組み合わせからなる錯体も数多く存在する。例えば、二酸化炭素や、アセチレン、窒素、酸素分子などがある。このような無極性分子同士、あるいは、これら無極性分子と希ガスとの錯体でも、実際には、錯体形成による誘起効果により小さな双極子モーメントが生じる。

フーリエ変換マイクロ波分光器では、入射マイクロ波のパワーを増してマイクロ波の電界強度を上げてやれば、このように双極子モーメントの小さな系の分光も可能となる。

このような分子の例として、最初にフーリエ変換マイクロ波分光法で、スペクトルの観測された例は、希ガス- CO_2 の系である¹⁵⁾。我々は、同様な系である $\text{Hg}-\text{CO}_2$ のスペクトルを観測した¹⁶⁾。その後、 Hg との錯体だけではなく一連の希ガス原子と CO_2 の錯体のスペクトルも観測して、これら一連の系の分子間相互作用に関して系統的な議論を行った¹⁷⁾。また、図 9 に示すのは、我々の研究室で観測した類似の系である $\text{Ar}-\text{HCCH}$ 錯体のスペクトルである¹⁸⁾。MBER 法によるシュタルク効果の測定では、この分子の双極子モーメントは 0.027 デバテとかなり小さい値を持つことが報告されていた¹⁹⁾。

無極性分子のなかでも、分子間相互作用に関しとりわけ重要性があると考えられる分子としてベンゼンがある。これまでもベンゼンと極性分子の錯体は、様々な系が研究されている。誘起双極子モーメントしか存在しない無極性な系である希ガスとの錯体は、Bauder らのグループにより初めて観測された²⁰⁾。彼らの結果によると、この系は対象コマのスペクトルパターンを示し、希ガス原子はベンゼンの 6 回軸上にあると結論された。我々も類似の系としてベンゼンと窒素とのファンデアワールス錯体の純回転スペクトルを観測した²¹⁾。この場

合も、窒素分子はベンゼンの 6 回軸上にあるが、窒素の分子軸はベンゼン面と並行になっている。そのため、ベンゼン-窒素の系では、窒素分子が、ベンゼンに対して相対的な回転運動をすることができる。実際、観測されたスペクトルパターンはこの回転運動を反映してかなり複雑なものであった。

ベンゼンを含む錯体で最も重要と考えられ、広範な分野で興味を持たれているのが、ベンゼン 2 量体である。2 つのベンゼン分子が相対的にどのような配向をしているかに関しては、様々な説があり、確定していなかった。2 つのベンゼン分子が平行になっている場合には、対称性から誘起双極子モーメントは生じず、マイクロ波スペクトルの観測は不可能である。Klemperer 等は、MBER 法による実験から少なくともベンゼン 2 量体は双極子モーメントを持つ、すなわち 2 つのベンゼン分子は、T 型の配向をしていると結論していた²²⁾。

Gutowsky らのグループは、フーリエ変換マイクロ波分光法により初めてベンゼン 2 量体の純回転スペクトルを観測し、実際に T 型が安定な配向であることを示した⁸⁾。

このベンゼン 2 量体は、極めて複雑な内部運動を持つ。T 型が最も安定な配向であるとする、2 つのベンゼン分子の間には互いの役割を交換するギャー運動が可能になる。この運動は、スペクトル線に分裂を与える。更に、それぞれのベンゼン分子が平面内で相対的な回転運動をすることになり、この回転運動によるスペクトルの分裂は、ベンゼン-窒素の場合に比べてはるかに複雑になる。これまでのところこれらの内部運動に関する詳細な解析は発表されていない。完全な解析が完了すれば、2 つのベンゼンの間の相互作用ポテンシャルに関し、詳しい知見が得られると期待される。

等核 2 原子分子である酸素分子や窒素分子と希ガスとの分子間錯体も興味深い系である。先に挙げたアセチレンや、 CO_2 のような多原子分子を含む無極性分子錯体の純回転遷移の観測も、誘起双極子が小さいため極性分子を含む錯体の場合に比べれば困難であるが、これらの系に関しては、これらの分子が赤外域に許容な振動モードを持つので、振動回転スペクトルの観測が比較的容易に実行できる。これに対し、酸素分子や窒素分子のような等核 2 原子分子は、赤外領域に許容な遷移を持たないので、マイクロ波領域での誘起双極子による純回転スペクトルの観測が、これらの系に関する精密な分子定数を得るほぼ唯一の方法である。そのため、無極性分子同士の錯体の分光の中でも、このような系の純回転スペクトルの観測は特に重要である。

図 9 $\text{CH}_2\text{H}_2\text{-Ar}$ の $3_{12}\text{-}2_{12}$ 遷移のスペクトル (中心周波数 $11,334.214$ MHz) 400 回の積算結果をフーリエ変換した (文献 18))。

希ガス-酸素分子のスペクトルは、Gerry らのグループによって初めて観測された²³⁾。また、図10に示すのは、我々が初めて観測した、Ar-O₂ 分子の純回転スペクトルである²⁴⁾。酸素分子の場合は、電子基底状態が、閉殻の3重項であり、スピン分裂が存在する。超音速ビームにより冷却されているため、観測できるのは、最もエネルギーの低いスピン成分のみである。また、不対電子の存在のため、観測されたスペクトル線は図に示すように常磁性を示す。どちらの系も、安定な配向は、T型であると結論されている。

無極性の分子-分子錯体や、分子-希ガス錯体以外にも、閉殻の原子-原子錯体も興味深い分光対象である。これらは最も単純な系であるので、分子間（原子間）相互作用の研究に基本的な重要性があると考えられる。このような系は、分子錯体の中では比較的回転定数が大きくスペクトルも単純なので、これまで水銀-希ガス系、希ガス-希ガス系などに関して電子スペクトルが観測されており、結合距離や原子間のポテンシャルについて結果が得られていた。電子スペクトルでは分解能に限界があるので、より正確に原子間距離を決定し、相互作用ポテンシャルに対して詳しい知見を得るために、純回転スペクトルの観測が望まれていた。

図11に示すのはこのような原子・原子2量体の純回転スペクトルの観測された最初の例である Hg-Ar 錯体

図11 原子-原子錯体である水銀-Ar の純回転スペクトル（文献25)）。
中心周波数7387.759 MHz, 100回の積算。

図10 Ar-O₂ のスペクトル。下は磁場をかけた場合。

のスペクトルである。この錯体の場合にマイクロ波の回転遷移を与えているのは、ファンデアワールス結合を与えている分散効果によって誘起されたわずかな双極子モーメントのみである²⁵⁾。水銀原子は、原子としての分極率がかなり大きく、分散効果による誘起双極子モーメントもそれなりに大きいと考えられる。その後、同様の原子・原子の系として、希ガス原子同士のファンデアワールス錯体の純回転スペクトルの観測も報告された²⁶⁾。特に興味深いのは、Gutowsky 等のグループと NIST のグループにより最近報告された、Ne-Ar 錯体のスペクトルである²⁷⁾。この種の錯体としてこれまで純回転スペクトルの観測が報告された中では、最も結合エネルギーが小さく、誘起双極子モーメントも小さいと考えられる系である。そのため、期待されるスペクトル強度がこの種の系としても極めて小さく、フーリエ変換マイクロ波分光法の感度の限界を試す上でも興味深い。一方、ファンデアワールス錯体としては比較的総電子数が少なく、詳しい理論計算との比較が可能であるという点でもこの系は重要であると考えられる。彼らは、天然の存在比の最も多い同位体種のみならず、それぞれの原子の様々な同位体の組み合わせのスペクトルを観測して精度の高い分子間ポテンシャルを決定した。また、双極子モーメントが既知の系との比較により、この錯体の双極子モーメントを0.0022(5) デバイと見積もっている。図12に

図12 $^{22}\text{Ne}-^{36}\text{Ar}$ の純回転スペクトル (文献27) より).
240,000回の積算結果 (観測時間50分).

示すのは、自然存在比0.03%の $^{22}\text{Ne}-^{36}\text{Ar}$ のスペクトルである。これだけのS/Nを得るのに24万回の積算を行っている (観測時間50分)。更に、この系では錯体の双極子モーメントが極めて小さいため、20 Wの増幅器を用いて高いマイクロ波の電界により錯体の回転遷移を分極させて、スペクトルを観測している。

7. 不安定分子の分光

フーリエ変換マイクロ波分光法がセンチ波の領域で高い感度を持つことから、不安定分子や分子イオンなどの分光に対しても有力な分光法であると考えられる。実際、Flygare等は、ファブリペロー型の分光器の製作について報告した論文で、この可能性に言及している。特に、超音速ビーム中では、分子間の衝突がないのでいったん生成した不安定分子は、観測領域 (共振器のミラーの間の空間) を飛行している間に反応によって壊れることがないので、反応性の高い短寿命分子を効率よく検出できる可能性がある。問題は、いかにして効率的に不安定分子を生成し、超音速ビームとするかという点にある。シュタルク分光法に比べれば画期的に感度が高いとはいえ、十分なS/Nで信号を観測するにはかなりの量を効率的に生成する必要がある。不安定分子を超音速ビーム中に生成し実際に不安定分子の分光が行われるようになったのは、比較的最近になってからである。最初にフーリエ変換マイクロ波分光法で不安定分子を観測したのは、NISTの研究グループである。彼らは、パルスレーザーによるレーザー蒸発法により生成した SiC_2 と金属酸化物の回転スペクトルの観測を報告した^{28,29)}。その後、同様なレーザー蒸発法により、金属原子のハロゲン化物のスペクトルなどの観測が報告されている³⁰⁾。

レーザー蒸発法以外にも不安定分子の生成法としては、紫外のパルスレーザーによる光解離やパルス放電法などが考えられる。その中でもパルス放電法は生成可能な分子種を余り選ばないこと、装置が簡単で手軽であることなどから有力な方法であると考えられる。我々の研究室では、1990年頃よりこの方法を用いて不安定分子の分光を試みていた。我々が最初に分光対象として取り上げたのは、 HC_9N という直線分子である。この分子は、1970年代の終わりに電波望遠鏡で星間分子として観測されていた³¹⁾が、実験室での観測は全く報告されていなかった。回転定数が約290 MHzと極めて小さな分子であり、他の周波数領域の分光法で精度の高い分光を行うのは極めて困難であると考えられ、波長の長いセンチ波領域で高い感度を持つフーリエ変換マイクロ波分光法で取り上げる対象として絶好の分子であると考えた。パルスノズルの先端に電極を取り付け、アクリロニトリルとアセチレンをAr中に希釈した混合気体を放電したところ、 HC_3N や HC_5N 、 HC_7N などのスペクトルをかなり強く観測できた。電極の形状や、放電のタイミング、試料ガスの濃度などを様々に変えて試したところ、最終的に図13に示すようなスペクトルを観測できた。電波望遠鏡のデータから、この吸収線を直ちに

図13 HC_9N , $J=12-11$ のスペクトル (文献32) より).
中心周波数6972.194 MHz, 400回の積算.

HC_9N のスペクトルであると帰属できた．このときに用いた電極を図14に示す³²⁾．

その後、電極の形状を更に改良することで、様々な不安定分子を生成し、分光することができるようになった．我々が、この方法で分光した不安定分子の一覧を表1に示す．最初にスペクトルを観測した HC_9N が典型的な例であるが、特に長い炭素鎖を持つ分子種が数多く観測できているのが特徴である．比較的短期間の間にこのように数多くの新しい分子種を見つけたことができたことは、フーリエ変換マイクロ波分光法がこれまでにない新しい可能性を持つ分光法であることを如実に表して

図14 HC_9N の分光に使用したパルス放電ノズル．それぞれ、①は電磁バルブ、②はアクリルの絶縁スペーサ、③は陽極、⑤は陰極、④はテフロン製のスペーサである．

いる．特に、超音速ビームにより極低温に冷却された分子を分光しているため、原子数が多い分子でも低い振動励起状態のスペクトルなどに悩まされることなくスペクトルを観測できることは、この分光法の大きな利点である．又、パルスの生成を行っているため、後続反応による安定生成物のスペクトルによる妨害が比較的少なく、帰属が容易な点も新しい分子種を見つけたすのに適している．例えば、図15に示すのはアセチレンと2硫化炭素の混合気体を放電し、広い範囲を掃引した得たスペクトルであるが、観測された吸収線のかなり多くを全く新しい分子種として帰属することができた^{4,33,34)}．このようにして見つけた分子の多くは、星間分子としての存在が考えられており、今後の電波望遠鏡でのスペクトルの観測が期待されている．

このようにパルス放電ノズルの使用で単体の不安定分子を超音速ビーム中で効率よく生成でき、そのスペクトルをフーリエ変換マイクロ波分光で非常に良いS/Nで観測できることが明らかになったことから、更に一步を進めて不安定分子を含む分子錯体の分光の可能性も生まれてきた．これまでは、開殻のラジカル錯体は、もっぱらレーザー分光法により観測されてきていた．分子錯体の回転定数は、一般に同程度の原子数の単体分子に比べずっと小さな値をとることから、レーザー分光では分解能が不足して精度の高い分子定数を求めることが困難である．不安定分子錯体の分子間相互作用についてより詳しい知見を得るためには、レーザー分光法より分解能の高い分光法が適用できることが望まれていた．

図15 CS_2 と C_2H_2 の混合気体の放電生成物を広い範囲にわたって分光したスペクトル．この中に新しいラジカル種として C_4S , C_5S , HC_3S , HC_4S を見出した．

我々は、パルス放電ノズルを装備したフーリエ変換マイクロ波分光器により、不安定分子錯体として、Ar-CS³⁵⁾, Ar-SO³⁶⁾, Ar, Kr, Ne-OH^{37,38,39)}などの純回転スペクトルを観測した。このうちCS, SOを含む系は、マイクロ波分光により初めて観測されたものである。一方、OHを含む錯体は、OHラジカルが、近紫外域に強い吸収を持つことから、レーザー蛍光法による分光がかなり精力的に行われてきていた。マイクロ波分光法は、これらレーザー分光に比べはるかに高い分解能を持つので、これらかなり詳しく研究が行われていた系に対しても、新しい知見を得ることができた。その代表的なものに、基底状態で観測されるパリティ分裂と、水素核の超微細相互作用分裂がある。これらの観測は、共に開殻のラジカル錯体に特有のもので、希ガスとOHラジカルの相互作用ポテンシャルの決定に大きな寄与をするものである。

パルス放電法は放電直後の状態を比較的保ったまま、超音速ビームを作り出すことができるので、装置の感度が充分にあれば、実験条件を最適化することで電荷を持った分子イオンの分光も可能である。実際、我々はHCO₂⁺や、HOCS⁺, Ar-D₃⁺等の純回転スペクトルをこの方法で観測することができた⁴⁰⁾。最後にあげたAr-D₃⁺は、イオンクラスターと呼べるもので、すでにミリ波。サブミリ波分光により放電プラズマ中で回転スペクトルが観測されていた⁴¹⁾。しかし、定常的な放電プラズマ中にイオンクラスターが観測されたのは、この系に特有の事情によるものであり、他のイオンクラスターの分光に適用できるものではなかった。フーリエ変換マイクロ波分光法により超音速ビーム中でこのようなイオンクラスターのスペクトルが観測できたことは、更に他の系の回転スペクトルの観測に関し、将来の可能性を示すものであろうと考えている。

8. ま と め

フーリエ変換マイクロ波分光法、特に超音速ビーム法と組み合わせることのできるファブリーペロー型の分光器がFlygare等により発表されてから、10年余りになるが、本稿で述べたように、最近数年の研究の発展には著しいものがある。当初はもっぱら安定分子の錯体の分光に利用されてきたが、現在では様々な系の分光に積極的に適用されるようになっていく。それと共に分光器の感度の向上も著しく向上している。この分光法は分子の純回転スペクトルを観測しているので、観測する系・分子がたとえ極めてわずかも双極子モーメントを持てばスペクトルの観測が可能である。そのような汎用性は、

表1 我々の研究室でこれまでに分光した不安定分子の一覧^{a)}

C ₃ H	C ₄ H	C ₅ H	C ₆ H
<u>CCN^{b)}</u>	C ₃ N		
CCO	<u>C₄O^{c)}</u>	<u>C₆O^{c)}</u>	<u>C₈O^{c)}</u>
C ₃ O	<u>C₅O^{d)}</u>	<u>C₇O^{d)}</u>	<u>C₉O^{d)}</u>
C ₂ S	C ₃ S ^{e)}	<u>C₄S^{f)}</u>	<u>C₅S^{g)}</u>
HCCN ^{h)}			
HC ₃ N	HC ₅ N	HC ₇ N	<u>HC₉Nⁱ⁾</u>
HCCO ^{j)}	HC ₃ O	<u>HC₄O^{k)}</u>	
HCCS	<u>HC₃S^{l)}</u>	<u>HC₄S^{l)}</u>	
HNC ₃ ^{m)}			
CH ₃ CO			
H ₂ C ₃ H			
<u>FeCOⁿ⁾</u>	<u>Fe(CO)₃</u>	<u>Fe(CO)₄</u>	
MgCl ^{o)}			

注) a. 下線を付けた分子は、初めてマイクロ波スペクトルが観測されたもの

- b. Y. Ohshima and Y. Endo: J. Mol. Spectrosc. in press.
- c. Y. Ohshima, Y. Endo, and T. Ogata: J. Chem. Phys. **102**, 1493 (1995).
- d. T. Ogata, Y. Ohshima, and Y. Endo: J. Am. Chem. Soc., in press.
- e. Y. Ohshima and Y. Endo: J. Mol. Spectrosc. **153**, 627 (1992).
- f. 文献33) g. 文献34)
- h. Y. Endo and Y. Ohshima: J. Chem. Phys. **98**, 6618 (1993).
- i. 文献32)
- j. Y. Ohshima and Y. Endo: J. Mol. Spectrosc. **159**, 458 (1993).
- k. H. Kohguchi, Y. Ohshima, and Y. Endo: J. Chem. Phys. **101**, 6463 (1994).
- l. 文献4)
- m. Y. Hirahara, Y. Ohshima, and Y. Endo: Astrophys. J. **403**, L83 (1993).
- n. Y. Kasai, K. Obi, Y. Ohshima, Y. Endo, and K. Kawaguchi: J. Chem. Phys. in press.
- o. Y. Ohshima and Y. Endo: Chem. Phys. Lett. **213**, 95 (1993).

他の分光法ではなかなか得難いものである。例えば、電子遷移を観測するレーザー分光法では、観測に必要な分子数で比較した場合、マイクロ波分光法に比べはるかに高い感度を実現できると考えられているが、実際の実験条件下で比較すると、レーザー分光は観測に適した波長域に強い電子遷移のある系でないと高い感度の分光ができない。一方、分子の振動回転遷移を観測する赤外のレ

一ザ一分光法と比較した場合、現在のところ、特に超音速ビーム中の分子錯体や不安定分子の分光では、マイクロ波分光法の方がより高い感度を実現しているように思われる。

マイクロ波分光法の欠点の一つに、広い周波数領域を短時間に観測するのが困難であることが挙げられる。特に、ファブリーペロー型のフーリエ変換マイクロ波分光法では1回の測定で1 MHz程度の領域しか観測できず、分光に必要な一定の領域をカバーするには、この狭い領域の観測を繰り返すより他に方法がない。広い領域の掃引に伴う煩雑さはしかし、装置全体をコンピュータ制御することでかなり緩和され、現在では数千 MHzの領域をもらさず測定することもそれほど困難なことではない。さらに、この分光法が純回転スペクトルを観測する分光法であることから、観測対象となる分子の構造が程々の精度で予測できれば、遷移が期待される周波数領域の見当が容易に付けられる。そのため、周波数掃引の困難さが実際にこの分光法の可能性を制約することはほとんど無い。

このような特徴を持つことから、今後とも更に装置が改良され、装置の性能が向上するのに従って、様々な新しい系のスペクトルが観測されていくであろうと期待される。

参考文献

- 1) J. Ekkers and W. H. Flygare: *Rev. Sci. Instrum.* **47**, 448 (1976).
- 2) T. J. Balle and W. H. Flygare: *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 33 (1981).
- 3) F. J. Lovas and R. D. Suenram: *J. Chem. Phys.* **87**, 2010 (1987).
- 4) Y. Hirahara, Y. Ohshima, and Y. Endo: *J. Chem. Phys.* **101**, 7342 (1994).
- 5) C. Chuang, C. J. Hawley, T. Emilsson, and H. S. Gutowsky: *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 1629 (1990).
- 6) Y. Xu, W. Jaeger, and M. C. L. Gerry: *J. Mol. Spectrosc.* **151**, 206 (1992).
- 7) U. Andersen, H. Dreizler, J.-U. Grabow, and W. Stahl: *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3694 (1990).
- 8) E. Arunan and H. S. Gutowsky: *J. Chem. Phys.* **98**, 4294 (1993).
- 9) J.-U. Brabow and W. Stahl: *Z. Naturforsch.* **A45**, 1043 (1990).
- 10) T. J. Balle, E. J. Campbell, M. R. Keenan, and W. H. Flygare: *J. Chem. Phys.* **72**, 922 (1980).
- 11) H. S. Gutowsky, T. D. Klots, C. Chuang, C. A. Schmittenmaier, and T. Emilsson: *J. Chem. Phys.* **86**, 569 (1987).
- 12) H. S. Gutowsky, C. Chuang, T. D. Kots, T. Emilsson, R. S. Ruoff, and K. R. Krause: *J. Chem. Phys.* **88**, 2919 (1988).
- 13) R. S. Ruoff, T. Emilsson, T. D. Klots, C. Chuang, and H. S. Gutowsky: *J. Chem. Phys.* **89**, 138 (1988).
- 14) E. Arunan, T. Emilsson, and H. S. Gutowsky: *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 8418 (1994).
- 15) G. T. Fraser, A. S. Pine, and R. D. Suenram: *J. Chem. Phys.* **88**, 6157 (1988).
- 16) M. Iida, Y. Ohshima, and Y. Endo: *J. Chem. Phys.* **95**, 4772 (1991).
- 17) M. Iida, Y. Ohshima, and Y. Endo: *J. Phys. Chem.* **97**, 357 (1993).
- 18) Y. Ohshima, M. Iida, and Y. Endo: *Chem. Phys. Lett.* **161**, 202 (1989).
- 19) R. L. deLeon and J. S. Muentert: *J. Chem. Phys.* **72**, 6020 (1980).
- 20) Th. Brupbacher and A. Bauder: *Chem. Phys. Lett.* **173**, 435 (1990).
- 21) Y. Ohshima, H. Kohguchi, and Y. Endo: *Chem. Phys. Lett.* **184**, 21 (1991).
- 22) J. M. Steed, T. A. Dixon, and W. Klemperer: *J. Chem. Phys.* **70**, 4940 (1979).
- 23) W. Jaeger and M. C. L. Gerry: *Chem. Phys. Lett.* **196**, 274 (1992).
- 24) Y. Ohshima, F. Yamuchi, and Y. Endo: to be published.
- 25) Y. Ohshima, M. Iida, and Y. Endo: *J. Chem. Phys.* **92**, 3990 (1990).
- 26) W. Jaeger, X. Xu, and M. C. L. Gerry: *J. Chem. Phys.* **99**, 919 (1993).
- 27) J.-U. Grabow, A. S. Pine, G. T. Fraser, F. J. Lovas, R. D. Suenram, T. Emilsson, E. Arunan, and H. S. Gutowsky: *J. Chem. Phys.* **102**, 1181 (1995).
- 28) R. D. Suenram, F. J. Lovas, and K. Matsumura: *Astrophys. J.* **342**, L103 (1989).
- 29) R. D. Suenram, F. J. Lovas, G. T. Fraser, and K. Matsumura: *J. Chem. Phys.* **92**, 4724 (1990).
- 30) K. D. Hensel, C. Styger, W. Jaeger, A. L. Meter, and M. C. L. Gerry: *J. Chem. Phys.* **99**, 3320 (1993).
- 31) N. W. Broten, T. Oka, L. W. Avery, J. M. MacLeod, and H. W. Kroto: *Astrophys. J.* **223**, L105 (1978).
- 32) M. Iida, Y. Ohshima, and Y. Endo: *Astrophys. J.* **371**, L45 (1991).
- 33) Y. Hirahara, Y. Ohshima, and Y. Endo: *Astrophys. J.* **408**, L113 (1993).
- 34) Y. Kasai, K. Obi, Y. Ohshima, Y. Hirahara, Y. Endo, K. Kawaguchi, and A. Murakami: *Astrophys. J.* **410**, L45 (1993).
- 35) H. Kohguchi, Y. Ohshima, and Y. Endo: to be published.
- 36) H. Kohguchi, Y. Ohshima, and Y. Endo: to be published.
- 37) Y. Ohshima, M. Iida, and Y. Endo: *J. Chem. Phys.* **95**, 7001 (1991).

- 38) K. Sato, Y. Ohshima, and Y. Endo: to be published.
- 39) K. Sato, Y. Ohshima, and Y. Endo: to be published.
- 40) Y. Ohshima and Y. Y. Endo: to be published.
- 41) M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, and J. L. Destombes: Phys. Rev. Lett. **58**, 988 (1987).