

学会賞

平岡賢三氏（山梨大学教授，工学博士）



〔業績〕 質量分析法による原子・分子過程科学の研究

平岡賢三氏は、1965年 東京都立大学工学部応用化学科を卒業、同年に東京大学大学院博士課程に進学し、1970年に同課程を修了した。その後、理化学研究所特別研究生、アメリカ、ノートルダム大学放射線研究所（1970–1972, Hamill 研）、カナダ、アルバータ大学化学科（1972–1976, Kebarle 研）において博士研究員を務め、1976年から、山梨大学工学部助教授、1988年同教授、2001年より、山梨大学クリーンエネルギー研究センター教授として、一貫して質量分析を中心とした研究活動を展開している。

平岡氏の研究の原点は、大学院時代の5年間にわたる放電化学の研究にある。放電プラズマ中には、イオン、ラジカル、励起原子、広いエネルギー分布をもつ電子、紫外線、シースで加速されたイオンと器壁との衝突、電場によるイオン拡散、界面反応、などの現象が輻輳し、プラズマプロセスの解析は極めて難しい。平岡氏は、20歳代の半ばをこの超複雑系の解析に費やし、群盲象をなぞる、とたとえられる悪戦苦闘の末に博士論文をまとめた。この徒労とも見える研究から、素過程の解明という強烈なモチーフが芽生えた。いわば、カオスの泥沼から基礎研究の萌芽が幾本も育ったといえる。若い頃に複雑系で思い悩み、豊富な問題意識を抱えたことが将来につながった。質量分析法は原子、分子を触る感覚で観察できる方法であり、また極めて高い検出感度をもつ点から、原子・分子過程科学の研究において他法では代替できない特質をもつ。平岡氏は、質量分析法を原子・分子過程科学の基礎過程研究に多角的に応用し、イオンやラジカルの化学反応性を総合的に研究している。

孤立系の気相イオン分子反応に関しては膨大な研究の蓄積がある。イオン反応の多体効果を検討する上では、イオンクラスターおよび中性クラスターのサイズを各々選別し、それらの物理化学的性質を個別に検討する必要がある。気相クラスターイオンは、孤立した自由イオンと溶液中において溶媒和されたイオンとの間に位置し、両者のギャップを埋める橋渡しの情報を与える。平岡氏は、質量分析法に極低温技術を導入し、30 K まで冷却可能なパルス電子線型高圧質量分析計を開発した。これにより、クラスターイオンの熱力学的安定性、構造および反応のダイナミクスを高温から極低温に至る温度範囲において検討し、イオンの構造や溶媒効果を分子レベルから明らかにした。特に、 H_3^+ 、 CH_5^+ 、 $C_2H_5^+$ 、 $C_2H_7^+$ イオンなどが3-中心-2-電子結合をもつことをクラスターイオンの安定性から解明した点が世界的に高く評価されている。また、ハロゲン化物イオンの水（プロトン性溶媒）およびアセトニトリル分子（非プロトン性溶媒）とのクラスターイオンの熱力学的安定性を低温極限まで測定し、ミクロの溶媒和過程とマクロの溶媒和状態の橋渡しとなる本質的情報を得た。このほか、各種のイオンと、希ガス、多原子分子の関与するクラスターイオンの総合的研究を行い、プラズマ化学、放射線化学、溶液化学、構造化学、分析化学、有機合成化学、天文学、などにおいて波及効果のある基礎情報の蓄積を行っている。

イオン工学やプラズマ技術の分野で低エネルギーイオンと固体の衝突現象を利用した応用技術が発展しているが、衝突現象が複雑なため、基礎過程の解明が遅れており、イオン衝撃法のナノテクへの応用における指導原理の確立が急務となっている。また、BMS 分野における生体高分子の分析において、エネルギーサドン法による分子イオンの脱離過程のメカニズムを探る上でも、衝突エネルギーの緩和過程の解明が極めて重要である。イオン衝突における多体効果を厳密に検討するためには、イオンと「サイズを選別した中性クラスター」の衝突実験を行う必要がある。平岡氏は、低温基板に真空蒸着したファン・デル・ワールス固体薄膜を2次元の広がりをもつ中性クラスターとしてとらえ、これをイオン衝撃して二次イオンを観測する方法を考案した。入射イオンと蒸着薄膜との衝突によって生成する二次イオンの観測から、イオンと薄膜多体系の相互作用の検討を行った。本法の特色は、(1) 入射イオンを基板に対して垂直に入射させることができる、(2) 入射イオンのエネルギーを 0~5000 eV の範囲で任意に制御できる、(3) 膜厚を分子レベルで制御した薄膜とイオンとの衝突相互作用を検討できる、点にある。この研究により、衝突における電子励起および運動量移行過程、固体内における励起子、電子およびホール移動過程、電子とホールの再結合過程とフォノンへの緩和過程、など従来法では得られなかった多くの新しい情報を蓄積した。

凝集相を対象とするイオン化法として、平岡氏は、早期からエレクトロスプレーの研究に着手し、帯電液

滴からのイオンの生成機構に関して多くの基礎的情報を蓄積した。たとえば、イオン検出感度に溶媒依存性があること、表面活性の相違によりイオンが選択的に気化すること、金属三価イオンの検出、スプレー中のイオン強度に著しい空間分布があり、これがイオンの表面活性と相関すること、フラレーンの負イオンを初めて検出したこと、エレクトロスプレーにおける酸化・還元反応の基礎過程とその応用、エレクトロスプレーされたイオンは溶液中のイオン濃度を必ずしも反映しないこと、などである。また、エレクトロスプレーをイオンサンプリングオリフィスと直交（オルソゴナル）させた場合、イオン強度が極大になることを偶然発見し、多くの装置メーカーがオルソゴナル方式を採用することとなった。

エレクトロスプレーは、水溶液試料に適用が難しい、イオン強度がイオンの表面活性に大きく依存する、という欠点をもつ。平岡氏は、エレクトロスプレーを超える新しいイオン化法を模索し、レーザーイオン化法の開発に至った。この方法は、金属キャピラリー先端に焦点を絞った $10.6\ \mu\text{m}$ の赤外レーザー光を照射し、液体試料を瞬時霧化させる方法である。この方法では、エレクトロスプレーに比較して、正イオンモードで数~10倍、負イオンモードでは数桁ものイオン検出感度の向上が見られた。また、エレクトロスプレーに比べて検出感度のイオン選択性が低い（検出感度がイオンの表面活性に依存性しにくい）ことがわかった。また、レーザー加熱法でありながら、熱分解性の試料の分解が見られないというソフトなイオン化法である。

また、平岡氏は極めて高感度な昇温脱離質量分析法を用いて、水素原子の固相トンネル反応の研究を行い、低温トンネル反応の基礎過程に関する情報を蓄積している。宇宙化学におけるシミュレーション実験を行い、これまで謎とされていた化学進化の謎の解明に成功し、宇宙の物質進化における星間塵上での固相反応の重要性を証明した。特筆すべきは、低温トンネル反応が低温ほど速く進むことを発見した点である。氏はこの現象を理論的に解析し、遠心性障壁に由来するモデルを提案した。

さらに、ペニングイオン化を用いた高感度分析法を開発した。これは、大気圧 Ar ガスのコロナ放電によって長寿命の準安定励起原子 Ar^* を生成し、これによって正の高電圧を印加した金属キャピラリーから流出する気体試料をイオン化して高感度検出するものである。この方法によって、大気、水蒸気などの共存下において、試料分子を選択的にイオン化することが可能になり、今後環境科学などへの応用が期待される。

以上、平岡氏は、多くの研究テーマにおいて、先駆的な業績を上げ、各研究成果に対して国際会議などで招待講演を依頼されている。これらの業績は、原著論文約 180 報、総説・解説約 60 報、著書 20 冊などに公表され、斯界の発展、啓蒙に貢献している。

以上のように、氏は、30 有余年にわたって質量分析法による原子・分子過程科学の研究を広範かつ系統的に行い、国内外において高く評価される業績を上げて今日に至っている。これにより、日本質量分析学会学会賞に相応しいと認められた。

主要文献リスト (1982~2003)

イオン-分子反応の研究

- 1) K. Hiraoka, M. Nasu, J. Katsuragawa, T. Sugiyama, and S. Yamabe, How is the fluoride ion bound to O_2 , N_2 , and CO molecules? *J. Phys. Chem.*, **102**, 6916-6920 (1998).
- 2) K. Hiraoka, T. Shoda, S. Yamabe, and E. W. Ignacio, Gas-phase ion-molecule reactions in tetrahydrothiophene. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **46**, 442-447 (1998).
- 3) K. Hiraoka, T. Sugiyama, J. Katsuragawa, and S. Yamabe, How are CO molecules bound to NO^{2+} ? Shell formation of the gas-phase cluster ions of $\text{NO}^+(\text{CO})_n$ with $n=4$ and 8. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 545-552 (1999).
- 4) K. Hiraoka, M. Nasu, A. Minamitsu, A. Shimizu, D. Oomori, and S. Yamabe, Experimental and theoretical studies of gas-phase ion/molecule reactions in SiF_4 forming $\text{SiF}_m^+(\text{SiF}_4)_n$ clusters ($m=0-3$ and $0-2$). *J. Phys. Chem. A*, **103**, 568-572 (1999).
- 5) K. Hiraoka, T. Kojima, T. Sugiyama, and J. Katsuragawa, Gas-phase polymerization reactions induced by the C_2H_m^+ ions ($m=3-5$) in ethene. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **47**, 67-71 (1999).
- 6) K. Hiraoka, T. Iino, D. Eguchi, T. Mizuno, and S. Yamabe, Dimer formation of NO ligands in the gas-phase halide ion clusters $\text{X}^-(\text{NO})_n$ enhanced by a frontier orbital interactions. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 155-159 (2000).
- 7) K. Hiraoka, M. Nasu, A. Minamitsu, A. Shimizu, and S. Yamabe, On the structure and stability of gas-phase cluster ions $\text{SiF}_3^+(\text{CO})_n$, $\text{SiF}_3\text{OH}_2^+(\text{SiF}_4)_n$, $\text{SiF}_4\text{H}^+(\text{SiF}_4)_n$, and $\text{F}^-(\text{SiF}_4)_n$. *J. Phys.*

Chem. A, **104**, 8353–8359 (2000).

- 8) K. Hiraoka, T. Mizuno, T. Iino, and D. Eguchi, Characteristic changes of bond energies for gas-phase cluster ions of halide ions with methane and chloromethanes. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4887 (2001).
- 9) K. Hiraoka, T. Sugiyama, T. Kojima, J. Katsuragawa, and S. Yamabe, A gas-phase polymerization reaction in the cluster ion $\text{NO}^+(\text{propylene})_n$. *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 313 (2001).
- 10) K. Hiraoka, K. Takao, T. Iino, F. Nakagawa, H. Suyama, and T. Mizuno, Gas-phase ion–molecule reactions in C_3F_6 . *J. Phys. Chem. A*, **106**, 603–611 (2002).

など 78 報

低エネルギーイオンと固体の衝突関連

- 1) 平岡賢三, 高速粒子による衝突活性化. *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.*, **44**, 577–624 (1996).
- 2) K. Hiraoka, M. Watanabe, D. Eguchi, S. Okazaki, and T. Sato, Time-of-flight studies of secondary ions produced by 400 eV He^+ ion impact on Ar, Kr, and Xe thin films at 8 K. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **16**, 1016–1022 (2002).
- 3) K. Hiraoka, T. Sato, M. Watanabe, K. Mori, and M. Kimura, Secondary ions produced by 400 eV He^+ ion impact on N_2 and O_2 thin films at 8 K. *J. Chem. Phys.*, **117**, 6252–6258 (2002).
- 4) K. Hiraoka, R. Hamamoto, K. Mori, M. Watanabe, and T. Sato, Secondary ions produced by 400 eV He^+ ion impact on solid films composed of binary mixtures of Ar/Xe, Ar/ N_2 , and Ar/ O_2 at 7 K. *Int. J. Mass Spectrom.*, **218**, 173–180 (2002).

など 9 報

エレクトロスプレー, レーザースプレーの研究

- 1) K. Hiraoka, S. Katayama, K. Aizawa, F. Matsushita, and H. Fukasawa, Application of 10.6 μm CO_2 laser to the electrospray and ion spray LC/MS interface. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **43**, 265–277 (1995).
- 2) K. Hiraoka, H. Fukasawa, F. Matsushita, and K. Aizawa, High-flow liquid chromatography/mass spectrometry interface using a parallel ion spray. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **9**, 1349–1355 (1995).
- 3) K. Hiraoka, F. Matsushita, and H. Fukasawa, Enhancement of ion evaporation by the CO_2 laser irradiation on the electrospray and ion spray. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **162**, 35 (1997).
- 4) K. Hiraoka, S. Saito, J. Katsuragawa, and I. Kudaka, A new liquid chromatography/mass spectrometry interface: laser spray. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **12**, 1170–1174 (1998).
- 5) T. Kojima, I. Kudaka, T. Sato, T. Asakawa, R. Akiyama, Y. Kawashima, and K. Hiraoka, Observation of triply charged metal ion clusters by electrospray and laser spray. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **13**, 2090–2097 (1999).
- 6) F. Matsushita, H. Fukasawa, T. Sato, I. Kudaka, and K. Hiraoka, Electric field assisted thermal desorption ionization using an infrared laser. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **13**, 2428–2430 (1999).
- 7) I. Kudaka, T. Kojima, S. Saito, and K. Hiraoka, A comparative study of laser spray and electrospray. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **14**, 1558–1562 (2000).
- 8) K. Hiraoka, Y. Asakawa, Y. Yamamoto, M. Nakamura, and K. Ueda, High-sensitive negative-ion laser spray for liquid chromatography/mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **15**, 2020 (2001).
- 9) K. Hiraoka, Y. Asakawa, K. Ueda, A. Hori, T. Sakai, S. Okazaki, and M. Nakamura, Does thermal degradation occur in laser spray ionization? *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **16**, 1100–1105 (2002).
- 10) K. Hiraoka, Y. Asakawa, K. Ueda, A. Hori, T. Sakai, S. Okazaki, T. Iwama, and M. Nakamura, Mechanism for the degradation of ribostamycin by the laser spray. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **50**, 189–192 (2002).

など 21 報

低温トンネル反応に関する研究

- 1) K. Hiraoka, T. Miyagoshi, T. Takayama, K. Yamamoto, and Y. Kihara, Gas-grain processes for the formation of CH₄ and H₂O: Reactions of H atoms with C, O, and CO in the solid phase at 12 K. *Astrophys. J.*, **498**, 710 (1998).
 - 2) K. Hiraoka, A. Yamashita, T. Miyagoshi, N. Oohashi, Y. Kihara, and K. Yamamoto, Reactions of hydrogen atoms with solid, thin films of acetone and 2-propanol. *Astrophys. J.*, **508**, 423–430 (1998).
 - 3) K. Hiraoka, K. Yamamoto, Y. Kihara, T. Takayama, and T. Sato, Reaction of H atoms with solid C₂H₄ and C₂H₆ at 13 K. *Astrophys. J.*, **514**, 524–528 (1999).
 - 4) K. Hiraoka, T. Sato, and T. Takayama, Why is ethylene missing in the coma of the comets Hyakutake and Hale-Bopp? *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **47**, 382–385 (1999).
 - 5) K. Hiraoka, T. Takayama, A. Euchii, H. Handa, and T. Sato, Study of the reactions of H and D atoms with solid C₂H₂, C₂H₄ and C₂H₆ at cryogenic temperature. *Astrophys. J.*, **532**, 1029–1037 (2000).
 - 6) K. Hiraoka and T. Sato, Laboratory simulation of tunneling reactions in interstellar ices. *Radiat. Phys. Chem.*, **60**, 389–393 (2001).
 - 7) K. Hiraoka, T. Sato, and T. Takayama, Tunneling reactions in interstellar ices. *Science*, **292**, 869 (2001).
 - 8) K. Hiraoka, T. Sato, S. Sato, S. Hishiki, K. Suzuki, Y. Takahashi, T. Yokoyama, and S. Kitagawa, Formation of amorphous silicon by the low-temperature tunneling reaction of H atoms with solid thin film of SiH₄ at 10 K. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6950 (2001).
 - 9) K. Hiraoka, T. Sato, S. Sato, T. Takayama, T. Yokoyama, N. Sogoshi, and S. Kitagawa, Study on the tunneling reaction of H atoms with a solid thin film of C₃H₆ at 10 K. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4974–4978 (2002).
 - 10) K. Hiraoka, T. Sato, S. Sato, N. Sogoshi, and T. Yokoyama, Formation of formaldehyde by the tunneling reaction of H with solid CO at 10 K revisited. *Astrophys. J.*, **577**, 265–270 (2002).
- など 13 報