

修士論文

FT-ICR 質量分析装置内における多粒子運動の数値計算

大阪大学理学研究科物理学専攻

質量分析グループ

貴田 喬博

内容

| | |
|----------------------------------|----|
| 第1章はじめに | 3 |
| 第2章 FT-ICR 質量分析装置 | 5 |
| 2.1 FT-ICR 質量分析装置のセル形状 | 5 |
| 2.2 FT-ICR 質量分析装置内でのイオンの運動 | 6 |
| 2.2.1 磁場中でのイオンの運動 | 6 |
| 2.2.2 トラップ電場 | 7 |
| 2.2.3 空間電荷 | 9 |
| 2.2.4 誘導電荷 | 10 |
| 第3章 計算手法 | 11 |
| 3.1 軌道計算 | 11 |
| 3.2 電場・磁場 | 14 |
| 3.2.2 電場 | 14 |
| 3.2.3 クーロン相互作用 | 15 |
| 3.3 誘導電荷の影響 | 20 |
| 3.4 検出 | 23 |
| 3.4.1 ICR 信号 | 23 |
| 3.4.2 サイクロトロン周波数 | 24 |
| 第4章 計算条件 | 26 |
| 4.1 誘導電荷効果 | 26 |

| | |
|--------------------------|----|
| 4.2 時間幅の検討..... | 27 |
| 4.3 グループ分割回数 D..... | 33 |
| 電場の誤差の評価..... | 36 |
| 4.4 グループ単位での相互作用の計算..... | 39 |
| 電場の誤差の評価..... | 40 |
| 第5章 計算結果..... | 43 |
| 5.1 イオン数による挙動の違い..... | 43 |
| 5.2 位相ロック現象..... | 51 |
| 5.3 周波数シフト..... | 51 |
| 第6章 まとめ..... | 54 |
| 謝辞..... | 55 |
| 参考文献..... | 56 |

第1章はじめに

フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴(FT-ICR)質量分析装置とは、強磁場中でのサイクロトロン運動を観測することによってイオンの質量電荷比を求める質量分析装置であり、高い質量分解能を持つことで知られる。

FT-ICR 質量分析計では、装置セル内のイオンのサイクロトロン運動によって生じる誘導電流を記録したものをフーリエ変換することで質量スペクトルを得る。ゆえに、FT-ICR 質量分析装置の理解のためには、セル内のイオンの運動を詳しく知ることが重要である。セル内のイオンは、次の3つの力を主に受けている。一つは磁場から受けるローレンツ力であり、もう一つはセル内にイオンを閉じ込めておくためのトラップ電場によるもの、そしてイオンに運動エネルギーを与える励起電場からの力である。これらの主要な力によるイオンの運動は、比較的数値計算が容易であり、また場合によっては解析的にも解が求められている。[1]

しかし、それらの影響だけでは説明できない、周波数ロック（質量電荷比の差の小さい2つのイオン群があるときに、2つのイオンの周波数が同じになり、結果として質量分解能が低下してしまう現象）や周波数シフト（セル内のイオン数が多い場合に周波数が下がる現象）といった現象が確認されている。これらの現象は、イオン同士の電場についての相互作用によるものだと考えられており、詳しく調べるためには相互作用を考慮した数値解析が必要である。しかしながら、N個のイオンの相互作用を厳密に計算しようとするれば、その計算量は N^2 に比例する。装置のセル内には $N=10^3\sim 10^6$ 個程度のイオンがトラップされているため、現実的な時間で計算することは難しい。そこで、Particle-In-Cell(PIC)や、ツリー法、代表イオン法といった計算量を減らす工夫のなされた方法が提案されている[2][3]。これらの手法も通常のPCで解くには計算量が大きく、専用計算機やスーパーコンピュータが用いられている。

そこで本研究では、新しい計算方法を開発し、一般的なPCでも比較的短時間で計算可能にした。その計算結果を過去に報告されている理論やシミュレーション結果と比較

することで、計算手法の妥当性を確認した。計算プログラムの作成には C 言語を使用し、コンパイラには Microsoft Visual Studio 2010 を使用した。

第 2 章 FT-ICR 質量分析装置

この章では、FT-ICR 質量分析装置の紹介と、セル内でイオンが受ける力について詳しく述べる。

2.1 FT-ICR 質量分析装置のセル形状

FT-ICR 質量分析計のセルは、様々な形状のものが考案されているが、いずれの形状であっても、セルは、トラップ電極・励起電極・検出電極から成り立っている。

本研究で想定した、立方体型のセルの形状を Fig1 に示す。

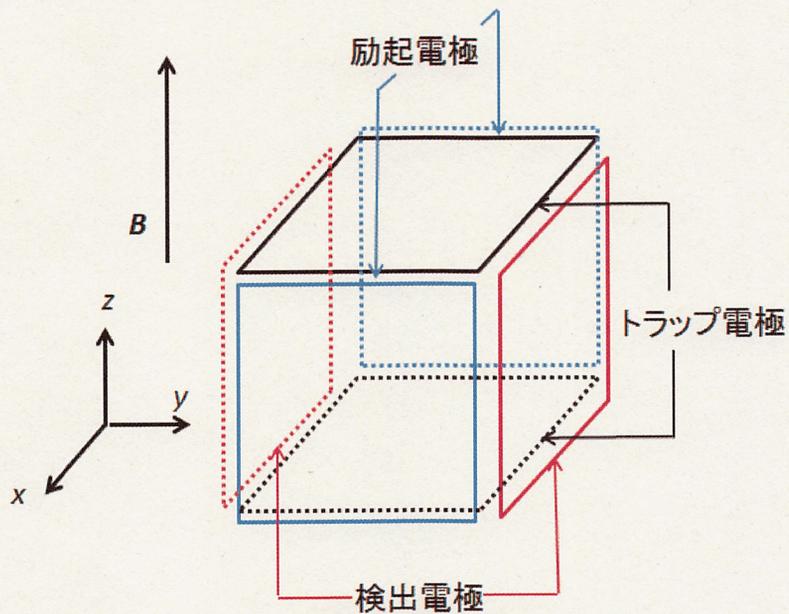


Fig 1 FC-ICR セル

図のように、向かい合った2枚の電極が対となり、それぞれトラップ電極・励起電極・検出電極となる。トラップ電極は、イオンが磁場方向に発散してしまうのを防ぐためのトラップ電圧を印加するためのものである。励起電極は、セル内のイオンを励起し、運動エネルギーを与えるための交流電圧である励起電圧を印加するものである。励起電圧はイオンが十分に励起されるまで印加され、その時間スケールは数 μ 秒程度である。検出電極は、イオンの運動によって電極に起こる誘導電流を検出するものである。

2.2 FT-ICR 質量分析装置内でのイオンの運動

2.2.1 磁場中でのイオンの運動

z 軸方向に平行な一様磁場 B の中で運動するイオンは、以下の様な力を受ける。

$$m \frac{dv_x}{dt} = qv_y B \quad (1)$$

$$m \frac{dv_y}{dt} = -qv_x B \quad (2)$$

(1),(2)より、

$$\frac{d^2 dv_x}{dt^2} = \left(\frac{qB}{m}\right)^2 v_x \quad (3)$$

となり、これを解くと

$$x = \frac{v_0}{\omega_H} \sin(\omega_c t) \quad (4)$$

$$y = \frac{v_0}{\omega_H} \cos(\omega_c t) \quad (5)$$

このとき、

$$\omega_c = \frac{qB}{m} = \frac{QB}{m/z} \quad (6)$$

で、 ω_c はサイクロトロン周波数と呼ばれる。

ただし、 Q は正電荷一つの電荷量である。

式(4),(5),(6)より、イオンはその質量や速度によらず、質量電荷比 m/z にのみに寄った周波数を持って回転運動をする。

2.2.2 トラップ電場

Fig1 のように、磁場方向に垂直な 2 枚のトラップ電極には直流電圧 V_{trap} が印加されている。このとき、セル内に発生するポテンシャルはラプラス方程式

$$\nabla^2\Phi(x, y, z) = 0 \quad (7)$$

を満たしており、近似的に次のような式で表すことができる。

$$\Phi(x, y, z) = V_{trap} \left(\gamma + \frac{\alpha}{2a^2} (2z^2 - x^2 - y^2) \right) \quad (8)$$

ここで a は装置セルの一片の長さ、 γ, α は装置セルの形状による定数である。

今回の形状では $\gamma = 0.33333$, $\alpha = 2.77373$ である。

電場 E は、

$$E = -\nabla\Phi(x, y, z) \quad (9)$$

であり、静電磁場中のイオンの運動方程式は

$$m \frac{dv}{dt} = q(E + v \times B) \quad (10)$$

である。

(8),(9),(10)より、イオンの z 方向の運動方程式は

$$m \frac{d^2z}{dt^2} = -\frac{2qV_{trap}\alpha}{a^2} z \quad (11)$$

となる。

(12)より、イオンの z 方向の運動は、 x, y 方向の運動と独立であることがわかり、また(11)の解は

$$z(t) = z_0 \cos(\omega_z t + \phi_z) \quad (12)$$

$$\omega_z = \sqrt{\frac{2qV_{\text{trap}}\alpha}{ma^2}} \quad (13)$$

となり、イオンは z 軸方向に角振動数 ω_z で振動運動をすることがわかる。

また、イオンの x-y 平面における運動については複素平面を用いて $r = x + iy$, $v = v_x + iv_y$ とすると、イオンの x-y 平面での運動方程式は

$$m \frac{dv}{dt} = \frac{qV_{\text{trap}}\alpha}{a^2} r + iqvB \quad (14)$$

となる。(14)を解くと、

$$r(t) = R_c e^{-i\omega_+ t} + R_m e^{-i\omega_- t} \quad (15)$$

$$\omega_+ = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}} \quad (16)$$

$$\omega_- = \frac{\omega_c}{2} - \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}} \quad (17)$$

が求まる。(R_c, R_m は初期定数)

式(15)の右辺第一項は半径 R_c , 角振動数 ω_+ のマグネトロン運動を、右辺第二項は半径 R_m , 角振動数 ω_- のサイクロトロン運動を表している。そのため、イオンは x-y 平面上で 2つの回転運動の重ねあわせをしていることがわかる。

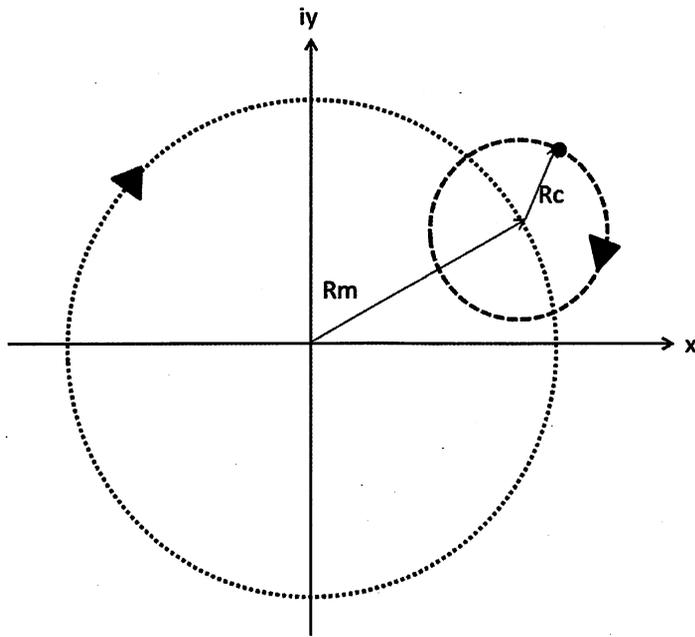


Fig 2 磁場とトラップ電場中のイオンの運動(xy 面)

2.2.3 空間電荷

セル内には多数のイオンが存在しているため、イオン同士のクーロン相互作用がイオンの運動に大きな影響を与える。セル中にイオンが N 個あり、その位置を x_1, x_2, \dots, x_N , 電荷を q_1, q_2, \dots, q_n とすると、 i 番目のイオンが他のイオンから受けるクーロン力の総和 F_c^i は、クーロンの法則より

$$F_c^i = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^N \frac{q_j (x_i - x_j)}{|x_i - x_j|^3} \quad (18)$$

である。

2.2.4 誘導電荷

イオンは、自身がセルの電極に起こすイメージカレントの影響を受ける。セル電極面上の点 x_{plate} における電荷密度を $\rho(x_{plate})$ とすると、 i 番目のイオンがイメージカレントの影響により受ける力 F_i^{image} は

$$F_i^{image} = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int_{x_{plate}} \frac{\rho(x)(x_i - x)}{|x_i - x|^3} dx \quad (19)$$

となる。

(17),(18),(19)より、 i 番目のイオンの運動方程式は

$$\frac{m_i dv_i}{dt} = q_i(\mathbf{E} + \mathbf{v}_i \times \mathbf{B}) + \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^N \frac{q_j(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|^3} + \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int_{x_{plate}} \frac{\rho(x)(\mathbf{x}_i - \mathbf{x})}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}|^3} dx \quad (20)$$

となる。

(21)は一般的には解くことは出来ない。そこで、セル内に存在する多数のイオン郡の挙動を知るには、多粒子系の数値シミュレーションが必要となる。

第3章 計算手法

前章で述べたように、イオンの運動方程式は(20)で与えられるので、これを数値的に解くことによって相互作用を考慮したシミュレーションが可能である。しかし、その計算量は粒子数 N に対して N^2 となるため、粒子数が大きくなると現実的な時間で計算することは非常に難しくなる。その問題を解決するため、本研究では計算量を減らしながらもクーロン相互作用と誘導電荷の影響を近似的に考慮したアルゴリズムを用いて計算を行った。この章では、その具体的な方法について述べる。

3.1 軌道計算

本シミュレーションでは、イオンが受ける力について、電極による電場と磁場の影響を主要項、イオン同士の相互作用による影響を摂動項として扱う。

空間電荷効果を考慮しない場合、セル内のイオンの運動方程式は

$$\frac{md^2x}{dt^2} = q \left(E_0(x) + \frac{dx}{dt} \times B \right) \quad (22)$$

である。

空間電荷効果によるイオンの運動の変位を x_σ ，空間電荷効果の項を $F_c = qE_c$ ，

$F_i = qE_i$ とすると、(16)より、

$$m \frac{d^2(x + x_\sigma)}{dt^2} = q \left(E_0(x + x_{sigma}) + \frac{d(x + x_\sigma)}{dt} \times B + E_c(x + x_\sigma + E_i(x + x_\sigma)) \right) \quad (23)$$

となる。

$|x| \gg |x_\sigma|$ のとき、(22)を展開すると、

$$\begin{aligned} m \frac{d^2x}{dt^2} + m \frac{d^2x_\sigma}{dt^2} &= q(E_0(x) + (x_\sigma \cdot \nabla)E_0(x) + \frac{dx}{dt} \times B + \frac{dx_\sigma}{dt} \times B \\ &\quad + E_c(x) + (x_\sigma \cdot \nabla)E_c(x) + E_i(x) + E_i(x) + (x_\sigma \cdot \nabla)E_i(x) \end{aligned} \quad (24)$$

であるので、(23)(22)より、摂動変位の運動方程式は

$$m \frac{d^2 x_\sigma}{dt^2} = q \left(E_s(x) + \frac{dx_\sigma}{dt} \times B + (x_\sigma \cdot \nabla)(E(x) + E_s(x)) \right) \quad (25)$$

である。

本シミュレーションでは、イオンの軌道計算を2つの行程に分けて行う。まず、空間電荷効果を考慮しない場合のイオンの軌道を計算し、摂動項である空間電荷の影響による変位を計算し、イオンの軌道を修正するというものである。変位の計算は、まずおおまかな位置の変位を計算し、その位置補正を考慮して速度の変位を計算、その後この位置と速度の補正を考慮してもう一度位置の補正を計算するという手順を追う。この一連の計算により、 $t=ta$ のイオンの位置と速度から $t=ta+1$ のイオンの位置と速度を求めることができる。

以下に、具体的な計算ステップについて述べる。

1. $E_s(x_0)$ を計算する。(電場計算については後で述べる)
2. 各イオンについて、運動方程式(16)を4次のルンゲクッタ法を用いて説き、イオンの変位の主要項 x'_1 を計算する。
3. $E_s(x'_1)$ を計算する。
4. 各イオンについて、イオンの速度変位を考慮しないイオンの位置変位 x'_0 を台形法を用いて計算する。

(20)の右辺から、摂動変位に関わる項を省くと

$$F_i^{image} = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int_{x_{plate}} \frac{\rho(x)(x_i - x)}{|x_i - x|^3} dx \quad (26)$$

であり、時間の刻み幅を h とすると、

$$x'_\sigma = \frac{q}{2m} \left(\frac{E_s(x_0) + E_s(x'_1)}{2} \right) h^2 \quad (27)$$

である。

5. $E_s(x'_1 + x'_\sigma)$ を計算する

6. 各イオンについて、イオンの速度変位の摂動項 v''_σ を台形法を用いて計算する。

(29)の右辺から速度の摂動変位に関わる項を省くと、

$$m \frac{d^2 x_\sigma}{dt^2} = q(E_s + (x_\sigma \cdot \nabla)(E + E_s)) \quad (28)$$

であり、これより

$$\frac{dx_\sigma}{dt} = \frac{q}{m} (E_s + (x_\sigma \cdot \nabla)(E + E_s)) h \quad (29)$$

となるので、これを(19)に代入して台形法を用いると

$$v''_\sigma = \frac{q}{m} \left(E_s + \frac{qh}{2m} (E_s + (x'_\sigma \cdot \nabla)(E + E_s)) \times B + (x'_\sigma \cdot \nabla)(E + E_s) \right) h \quad (30)$$

$$v''_\sigma = \frac{q}{m} \left(E_s + \frac{qh}{2m} (E_s + (x'_\sigma \cdot \nabla)(E + E_s)) \times B + (x'_\sigma \cdot \nabla)(E + E_s) \right) h \quad (31)$$

となる。ただし、 $E = \frac{E(x_0) + E(x'_1 + x'_\sigma)}{2}$, $E_s = \frac{E_s(x_0) + E_s(x'_1 + x'_\sigma)}{2}$ である。

7. 各イオンについて、イオンの位置変動の摂動項 x''_σ を台形法を用いて計算し直す。

(26)を(19)に代入し、台形法を用いて時間積分を行うと

$$x''_\sigma = \frac{q}{2m} \left(E_s + \frac{v''_\sigma \times B}{2} + (x'_\sigma \cdot \nabla)(E + E_s) \right) h^2 \quad (32)$$

となる。

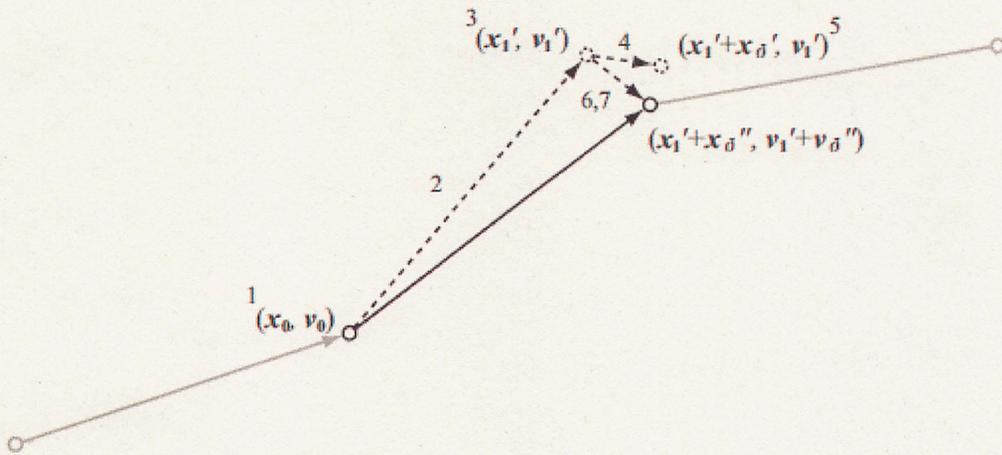


Fig 3 軌道計算

3.2 電場・磁場

上で述べた運動方程式を解くには、粒子の位置 x での電場 $E(x)$ 、磁場 $B(x)$ を求める必要がある。

3.2.2 電場

FT-ICR セル内で、電極によって作られている電場は、磁場方向にイオンが発散することを防ぐためにトラップ電極に印加した直流電圧によるトラップ電場 $E_{\text{trap}}(x)$ と、イオン励起時に励起電圧に印加した交流電圧による励起電場 $E_{\text{excite}}(x)$ の重ねあわせである。

$$E_0(x) = E_{\text{trap}}(x) + E_{\text{excite}}(x) \quad (33)$$

トラップ電場 $E_{\text{trap}}(x)$ ・ 励起電場 $E_{\text{excite}}(x)$ は、解析的に値が求まる場合を除いて、数值的に計算する必要がある。しかし、今回想定している立方体セルの場合には、トラップ

電極や励起電極に電圧を印加したときに装置セル内に発生する電位の近似解が解析的に求められている。その近似解を用いればトラップ電場は

$$E_{trap}(x, y, z) = \left(\frac{\alpha V_{trap}}{a^2} x, \frac{\alpha V_{trap}}{a^2} y, \frac{\alpha V_{trap}}{a^2} z \right) \quad (34)$$

で与えられる。[2][8]

また、励起電場は、励起電極に周波数 f_e 、振幅 V_e の交流電圧 $V_{excite}(t)$

$$V_{excite}(t) = V_e \sin(2\pi f_e t) \quad (35)$$

を印加した時、セル内に発生するポテンシャルは

$$\Phi_{excite}(x, y, z) = V_{excite}(t) \left(\frac{\beta_1 x}{a} + \frac{\beta_2 x}{a^3} \left(\frac{2}{3} x^2 - y^2 - z^2 \right) \right) \quad (36)$$

ここで、 a は装置セルのサイズ、 β_1, β_2 は装置のセルの形状による定数である。[2]

今回は立方体セルを想定しているので、 $\beta_1 = 0.72167, \beta_2 = 2.36615$ とする。

3.2.3 クーロン相互作用

セル内には多数のイオンが存在しているため、イオン間にはクーロン相互作用の影響が大きく働く。その効果を厳密に求めようとすると、計算量はイオン数 N に対して N^2 のオーダーで増加するため、現実的な時間内に計算することは非常に難しい。

そこで、遠くのイオンの効果はまとめて計算し、近くにあるイオンからの効果は比較的細かく計算することで、計算量を少なくした。具体的な手法を以下に述べる。

1.全イオンを複数の階層にグループ分けする。

まず、全イオンを2つのグループに分ける。さらに、それぞれのグループについて2つのグループに分ける操作を繰り返していくことにより、イオンを階層的にグループ分けすることができる。

各階層で2つのグループに分ける方法は、次のようにした。

あるグループは、空間的に広がりを持つ。そのx軸方向、y軸方向、z軸方向のなかで、もっとも広がり大きい軸と垂直な面で、グループを切断する。切断する座標は、グループの広がりが最も大きい軸座標のイオン群の重心とした。

この時、各グループの電荷重心と総電荷量を求めておく。N階層目のグループiの電荷重心を X_i 、総電荷量を Q_i とおく。

電荷重心は、次のように定義した。

$$X_i = \sum_j^n \frac{x_j q_j}{Q_i} \quad (37)$$

ただし、 x_j , q_j はj番目のイオンの位置と電荷量である。

グループ分けの様子を二次元の場合を例に、図に示す。

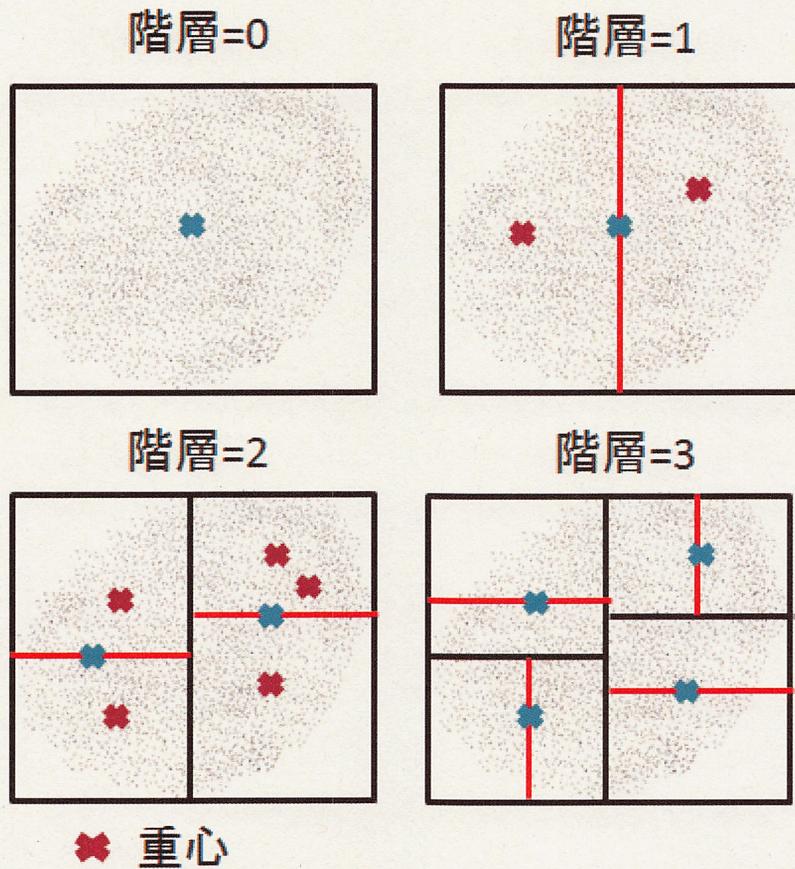


Fig 4 グループ分けの様子

このように、階層の深さ D に対して、最終的なグループの数は 2^D 個になる。

2.階層の浅いグループから順に、以下の条件に適合する、互いの距離の遠いグループがあれば、そのグループ間の相互作用を計算する。

まず、各階層のあるグループの大きさを、「グループ内のイオンが総て入る直方体と同じ体積の球の半径」と定義し、グループ i の大きさを d_i とする。

適当な定数 K_d を用いて

$$|X_i - X_j| > K_d(d_i + d_j) \quad (38)$$

であるとき、2つのグループの距離は十分離れているとし、その階層のグループ単位でまとめて計算する。つまり、グループ*i*のイオンが、グループ*j*のイオンから受ける力の総和 F_{ij} を

$$F_{ij} = \frac{qQ_j (X_i - X_j)}{4\pi\epsilon_0 |X_i - X_j|^3} \quad (39)$$

として計算する。

当然、浅い階層のグループでクーロン相互作用を計算を行ったイオン間に関しては、深い階層のグループ同士の計算は行わなくて良い。これによって、計算量を減らすことができる。

また、グループ内での電場勾配は一定であると仮定することで、以下の式でグループ*i*に属するイオン*j*にかかる電場 E_j を以下の式で求める。

$$E_j = E_i + \nabla E_i \cdot (x_j - X_i) \quad (40)$$

ここで、 E_i はグループ*i*の重心の電場、 X_i はグループ*i*の重心である。

また、各子グループの大きさはイオン群全体と比べると十分に小さい範囲に収まり、イオン群全体の規模でみたとき、同一子グループ内ではイオンが受ける空間電荷の影響の大きさにほとんど差はないと考えられる。これより、同じグループに所属するイオンらは、グループ内のある点で受ける空間電荷の影響と同じ大きさの力を皆等しく受けるとし、さらにその点に、グループ内に必ず存在するはずの、同じグループ内のイオンとのクーロン相互作用の影響が完全に打ち消される点を選んでも差し障りないはずである。加えて、長いタイムスケールで考えた場合、この近似で生じる僅かな誤差は、その

向きと大きさがランダムであることから、蓄積されず打ち消されるものと期待でき、イオン群全体の挙動には大きな影響を与えないと考えることができる。以上のような仮定に基づき、本シミュレーションでは、同じ子グループに所属する近接粒子同士のクーロン相互作用の影響は無視することにする。これにより、粒子間相互作用の計算量を大きく軽減し、シミュレーション時間の短縮化を図った。

また、当研究室の村上の研究では、本シミュレーションのように多階層にグループ分けを行うのではなく、2段階のグループ分けでイオンの相互作用を計算している。全粒子を n_p 個の親グループに分類し、さらにそれぞれの親グループの中で n_c 個の子グループに分類するのである。グループ分けの手順は、まず全粒子から n_p 個の粒子をランダムに選択し、このとき選択した粒子を各親グループのホストとする。残りの粒子については、選択した n_p 個のホスト粒子との距離をそれぞれ計算し、もっとも距離が近かったホスト粒子が所属しているグループに配属する。さらに同じ手順にしたがって、親グループを子グループに分ける。

村上の方法では、親グループに分けるために N 個の粒子と n_p 個のホスト粒子の距離を計算し、さらに N 個の粒子と n_c 個の粒子の距離を計算する必要があるために、グループ分けにかかる計算量は $N(n_p + n_c)$ のオーダーで増えていく。村上の研究[14]では、 $n_p=256$ 、 $n_c=4$ を採用していたため、グループ分けのたびに $300N$ 回2点間の距離を求める必要がある。このため、イオン数が大きくなると、相互作用の計算や軌道計算にかかる時間よりも、グループ分けにかかる時間のほうが大きくなるという問題が生じていた。対して本シミュレーションで採用したグループ分けであれば、階層を1つ深めるために、 N 回ホスト粒子と座標の大小を比較するだけで済む。つまり、 2^D 個のグループに分割するのに、 ND 回の座標の比較で済むことになり、大幅に計算量を減らすことができた。

また、相互作用の計算についても、村上の方法[14]では、

- ・ 遠い親グループのイオンとの相互作用については親グループ単位
- ・ 近い親グループのイオンとの相互作用については子グループ単位

と2段階でしか分けることができなかつた。しかし今回の方法では、D段階に分けることができるため、さらに計算数を減らすことができる。

3.3 誘導電荷の影響

装置内でイオンが運動することにより、装置セルの電極には誘導電荷が起きる。誘導電荷からの力は、イオンがセルの中心付近を運動している場合には小さいが、セルの電極付近を運動するとき、イオン同士のクーロン相互作用よりも影響が大きくなることが知られている。運動中のイオンが受ける誘導電荷の影響は(20)で求めることができるが、セルの電極面 x_{plate} における電荷密度 $\rho(x_{plate})$ を解析的に求めることは一般的には出来ない。そこで、運動中のイオンが受ける誘導電荷の影響を考慮するため、セル電極面における電荷分布を、図のようにセル電極の外側に有限個の仮想点電荷を配置することで近似する(電荷重畳法)。仮想点電荷の位置は固定し、電荷量は、装置内のイオンが各セルの電極の位置に作り出すポテンシャルをちょうど打ち消すように与える。この仮想電極がセル内のイオンに与えるクーロン相互作用で与える影響を誘導電荷の影響として計算する。

装置セル内にN個のイオンが存在し、これらのイオンが位置 \mathbf{x} に作り出すポテンシャルの合計 $\Phi_{ion}(\mathbf{x})$ は各イオンの位置を $\{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N\}$ 電荷を $\{q_1, q_2, \dots, q_N\}$ とすると

$$\Phi_{ions}(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k^n \frac{q_k}{|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}|} \quad (41)$$

である。

同様に、セルの外側に配置した n_i 個の仮想電荷が位置 \mathbf{x} に与えるポテンシャルの合計 $\Phi_{image}(\mathbf{x})$ は各仮想電極の位置を $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n_i}\}$, 電荷を $\{c_1, c_2, \dots, c_{n_i}\}$ とすると、

$$V_{image}(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k^{n_i} \frac{c_k}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{x}|} \quad (42)$$

である。

n_i 個の仮想電荷を設定しているので、任意の n_i 個の点(\mathbf{x}')の電位 $V_{\mathbf{x}'}$ を

$$V_{\mathbf{x}'} = V_{ions}(\mathbf{x}') + V_{image}(\mathbf{x}') \quad (43)$$

とするような電荷のセット $\{c_1, c_2, \dots, c_{n_i}\}$ を選ぶことができる。この n_i 個の点を電荷重畳法では輪郭点と呼ぶ。

つまり、

$$\begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1N_i} \\ P_{21} & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \dots & \dots & \dots \\ P_{N_i1} & \dots & \dots & P_{N_iN_i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ c_{n_i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Phi_{ions}(\mathbf{x}'_1) \\ \vdots \\ \vdots \\ -\Phi_{ions}(\mathbf{x}'_{N_i}) \end{pmatrix} \quad (44)$$

を $c_1 \cdot \dots \cdot c_{n_i}$ について解くことで、 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_i}$ での電位を打ち消すことができる。ただし、 P_{ij} は仮想電荷 c_j が輪郭点 \mathbf{x}_i に及ぼす電位の係数であり、

$$P_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{x}'_i|} \right) \quad (45)$$

で与えられる。

実際の計算では Φ_{ions} を求める際、(24)式を用いるのではなく、3.2.3で計算したグループ分けを用いて

$$\Phi_{ions}(x) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k^n \frac{Q_k}{|X_k - x|} \quad (46)$$

を用いて計算した。ただし、 X_k はk番目のグループの重心、 Q_k は総電荷量である。また、(30)式の左辺の行列の逆行列をあらかじめ計算しておくことにより、

$$\begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \cdots & P_{1N_i} \\ P_{21} & \cdots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ P_{N_i1} & \cdots & \cdots & P_{N_iN_i} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} -\Phi_{ions}(x'_1) \\ \vdots \\ -\Phi_{ions}(x'_N) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \quad (47)$$

を用いて、 $\{c_1, c_2, \dots, c_n\}$ を計算した。

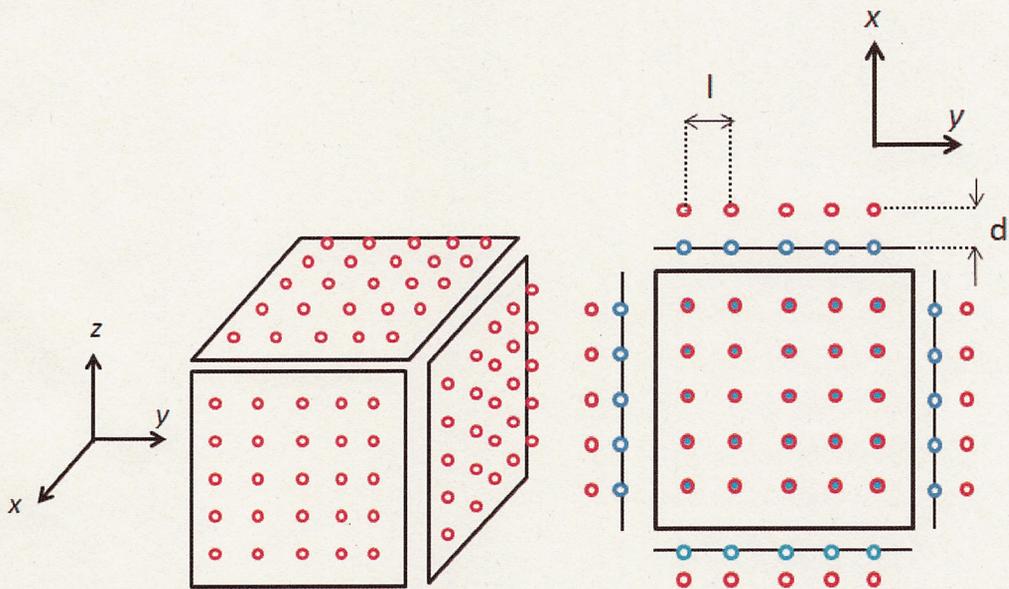


Fig 5 仮想電極と輪郭点の位置 赤：仮想電極 青：輪郭点

輪郭点と電極の距離 d と、仮想電荷間の距離 l の比は、電極の形状や仮想電極の密度によって調整する必要がある[7]。 d と l の比を

$$f_d = \frac{d}{l} \quad (48)$$

とすると、 f_d は0.2~1.5の範囲とされており、輪郭点が疎であるほど電極表面と仮想電極の距離は離して配置すべきである。本シミュレーションでは、仮想電極の数を電極一面あたり36個、計216個とし、 $f_d=1.4$ とした。

Fig.5にその概略図を示す。

3.4 検出

3.4.1 ICR 信号

装置セル内でイオンが運動すると、セル電極に誘導電荷が起きる。FT-ICR 質量分析計では、検出電極に流れるこの誘導電荷を検出し、ICR 信号とする。本シミュレーションでは、reciprocity principle[10]にしたがって検出電極回路に誘導される ICR 信号を計算する。Reciprocity principle とは、「位置 x にある荷電粒子の持つ電荷 q とその荷電粒子が電極面に誘導する電荷量 Q_{induced} の比は、(荷電粒子がないときに) 電極に印加する電圧値 V_0 とそれによって位置 x に発生するポテンシャルの値 $\Phi_0(x)$ の比の逆符号に等しい」というもので、次式のようなになる。

$$\frac{Q_{\text{induced}}}{q} = -\frac{\Phi_0(x)}{V_0} \quad (49)$$

また、電流 $i(t)$ は、

$$i(t) = \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (50)$$

であるので、

$$i(t) = qv \cdot \frac{E(x, t)}{V_0} \quad (51)$$

となる。

これを用いて、セル内に存在する総てのイオンについて $i(t)$ を求め和をとり、ICR 信号を計算した。

(50)に必要な Φ_0 は次式で与えられる。[11]

$$\begin{aligned} & \Phi_0(x, y, z) \\ &= \frac{16}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\cos\left[\frac{\pi(2n+1)z}{a}\right] \cos\left[\frac{\pi(2m+1)x}{a}\right] \sinh\left[\frac{\pi\left(y - \frac{a}{2}\right)\sqrt{(2n+1)^2 + (2m+1)^2}}{a}\right]}{(2n+1)(2m+1) \sinh\left[\pi\sqrt{(2n+1)^2 + (2m+1)^2}\right]} \quad (52) \end{aligned}$$

本シミュレーションでは、 $n \leq 2, m \leq 2$ として計算した。

3.4.2 サイクロトロン周波数

本研究では、シミュレーション内の検出時間を、計算にかかる時間の都合上、あまり長く取ることにはできない。そのため、3.4.1 で述べた方法で ICR 信号を計算し、フーリエ変換する方法では、十分な分解能を得られない。そこで次のような方法でイオン群のサイクロトロン周波数を算出する。

イオンの x-y 平面の運動は主に、サイクロトロン運動とマグネトロン運動の重ねあわせであったが、サイクロトロン周波数 ω_+ に比べてマグネトロン周波数 ω_- が十分に小さい場合、サイクロトロン半径 r_c を

$$r_c = \sqrt{x_c^2 + y_c^2} \quad (53)$$

と書いた時の x_c, y_c はサイクロトロン角振動数 ω_c 、イオンが持つ速度のx成分 v_x, y 成分 v_y を用いて、

$$x_c \cong -\frac{v_y}{\omega_c} \quad (54)$$

$$y_c \cong +\frac{v_x}{\omega_c} \quad (55)$$

と近似的に書くことができる。

仮に、(52),(53)をシミュレーションで扱うすべてのイオンについて計算すると、 m/z ごとの平均値が \bar{x}_c, \bar{y}_c になるとする。すると、サイクロトロン運動の位相 ϕ_c は

$$\phi_c = \tan^{-1} \left(\frac{\bar{x}_c}{\bar{y}_c} \right) \quad (56)$$

と表すことができ、時間に対してこの ϕ_c をプロットしてやると、サイクロトロン周波数が一定の場合、のこぎり波が描かれる。のこぎり波の傾きを a とすると、

$$\omega_c = -2\pi a \quad (57)$$

の関係が成り立つ。また、

$$\frac{\bar{x}_c}{\bar{y}_c} = -\frac{\bar{v}_y}{\bar{v}_x} \quad (58)$$

であるので、式(54)を求めるのに ω_c は必要でない。

第4章 計算条件

数値計算をするにあたって、軌道計算に用いる時間の刻み幅 h 、グループ分割の深さ D 、十分離れていて、まとめて計算できるとみなすグループ間の距離と大きさの比数 K_d の値を変えて計算を行い、最適な設定を見積もった。

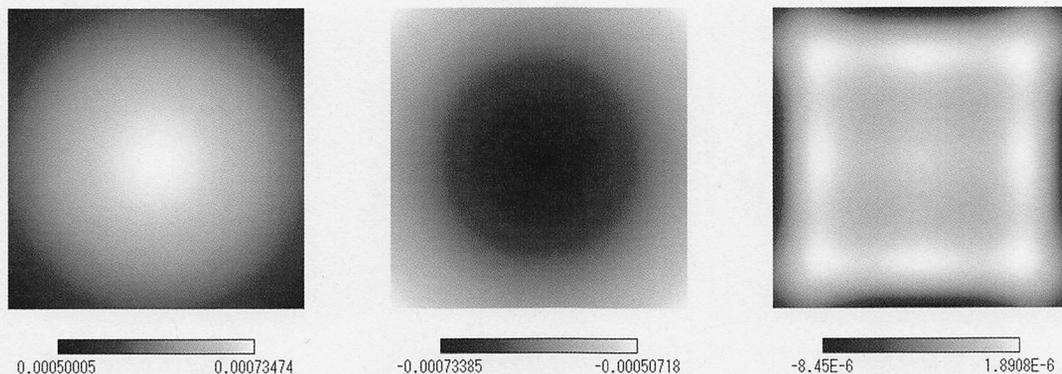
また、実際にいくつかのシミュレーションを行い、計算手法の妥当性を判断する。

4.1 誘導電荷効果

3.3 で述べたように、本シミュレーションでは、 N_i 個の仮想点電荷をセル電極の外側に置くことで、誘導電荷効果を考慮している。

セルの中心に $1q$ の電荷があるときに、電荷が電極につくる電位と、それを打ち消すように設定した仮想電荷が作る電位、それらを足しあわせたものを図に示す。

電荷が電極につくる電位 仮想電荷が作る電位 足しあわせた電位



仮想電荷の電位を、イオンの電位に足しあわせた結果、もとの電位よりも2桁程度低くなっている。また、セル内に $1q$ の電荷を置いたのに対し、仮想電極には $0.98q$ 励起されている。このことから、概ねうまく誘導電荷効果を考慮できていると思われる。

本シミュレーションでは、3.2.3 で述べたグループ分けの、最も深い階層のグループごとに誘導電荷効果を考慮した。

4.2 時間幅の検討

3.1 で述べた計算をする際、1step で何秒進ませるかを設定する必要がある。1step の幅 h を狭くすることで、軌道計算の積分を近似する上での誤差は小さくなるが、単位実時間あたりの計算量は h に反比例して大きくなるため、バランスの良い設定をすることが必要である。ここでは、以下の条件で時間の刻み幅を変え、イオンの挙動を調べることで最適な時間幅 h を見積もった。時間ステップ幅は 50ns, 100ns, 200ns, 400ns で計算し、総時間が 4.2ms になるようにステップ幅を調整した。また、3.1 で述べた軌道計算の近似法は、一般には不可逆な、系のエネルギーを保存しない式になっている。エネルギーの散逸が起きていないか調べるため、全粒子と、質量ごとの運動エネルギーを表にまとめた。

| パラメータ | 設定値 | パラメータ | 設定値 |
|-------------|----------------------------------|--------------|---------------------|
| 立方体セルの一片 | 0.03m | 時間ステップ幅 | 50ns~400ns |
| トラップ電圧 | 1.0V | 総時間ステップ数 | 10500~84000(=4.2ms) |
| 磁束密度(B) | 1.0T | 緩衝時間 | 0.01ms |
| 分割の深さ | 10 | 励起時間 | 0.09ms |
| イオンの質量電荷比と数 | 100.0, 80000 個 100.3, 80000 個 | 検出時間 | 4.1ms |
| イオン郡の初期形状 | 円柱状 半径 1mm 長さ 10mm | 励起電圧振幅 (Ve) | 5.0V |
| K_d (後述) | 3 | 励起電圧周波数 (fe) | 152.8kHz |

Fig 6 シミュレーションの設定値

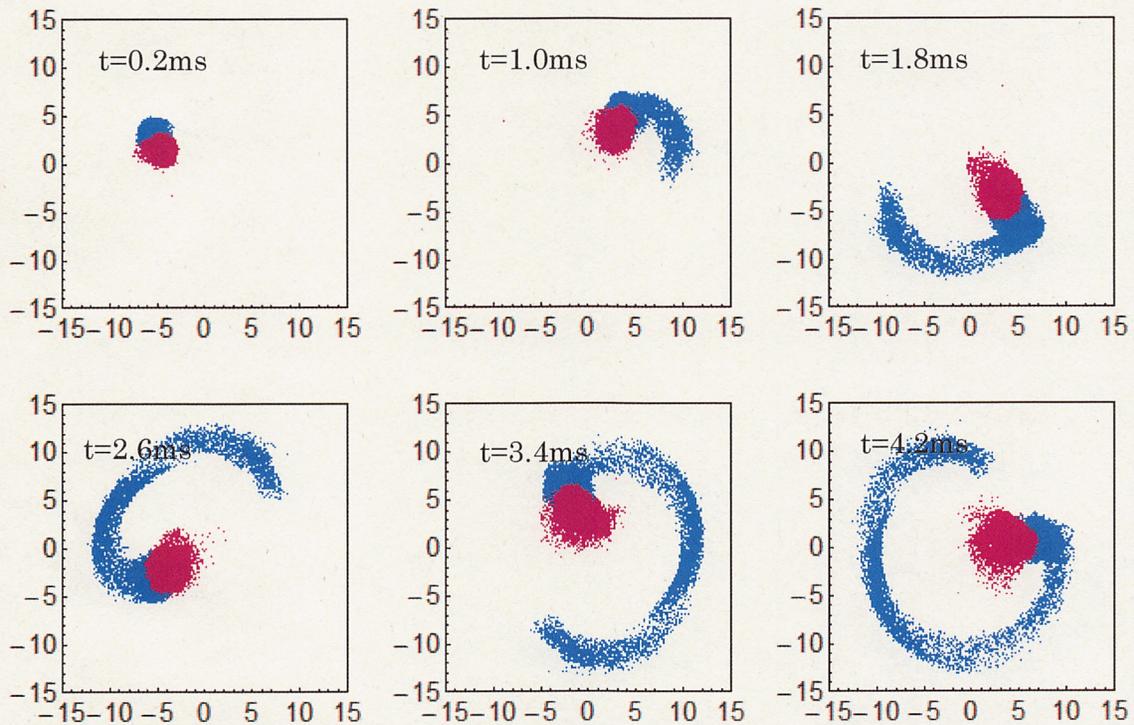
イオンの初期配置は、装置セルの中心に、半径 1mm,長さ 10mm の z 軸方向に長い円筒状の空間にランダムに配置した。また初期速度は $T=300\text{K}$ のマクスウェル分布に従うものとした。

また、励起時間については、イオンの半径が 5cm 程度になるように決定した。

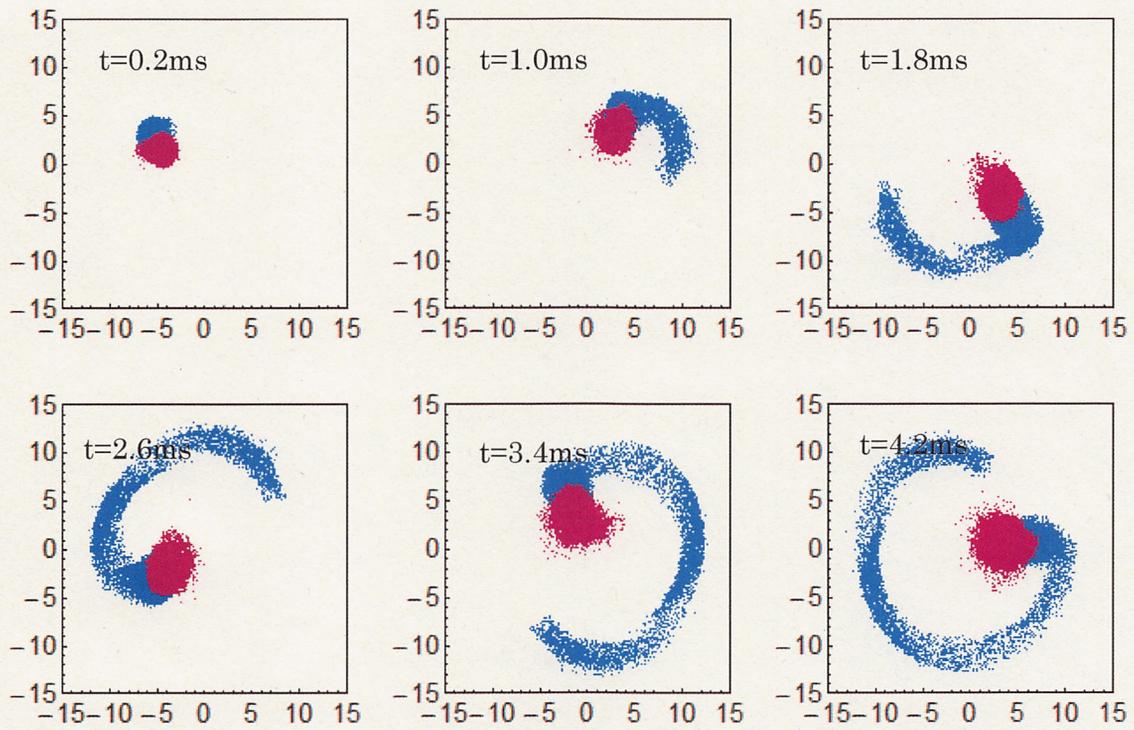
以下に、時間幅ごとに、時刻 t でのイオンの位置、検出セルの誘導電流スペクトル、周波数スペクトル、各 m/z のイオンの運動エネルギーを示す。

イオンの位置は、励起が完了する $t=0.2\text{ms}$ から描写する。

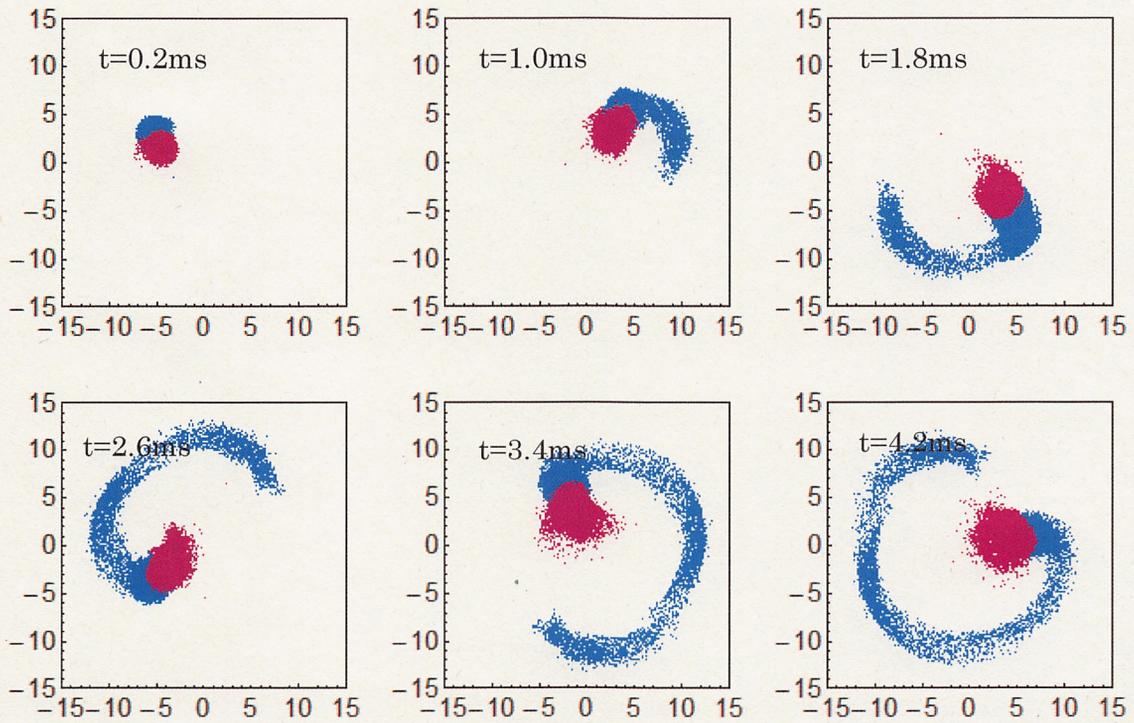
$h=50\text{ns}$



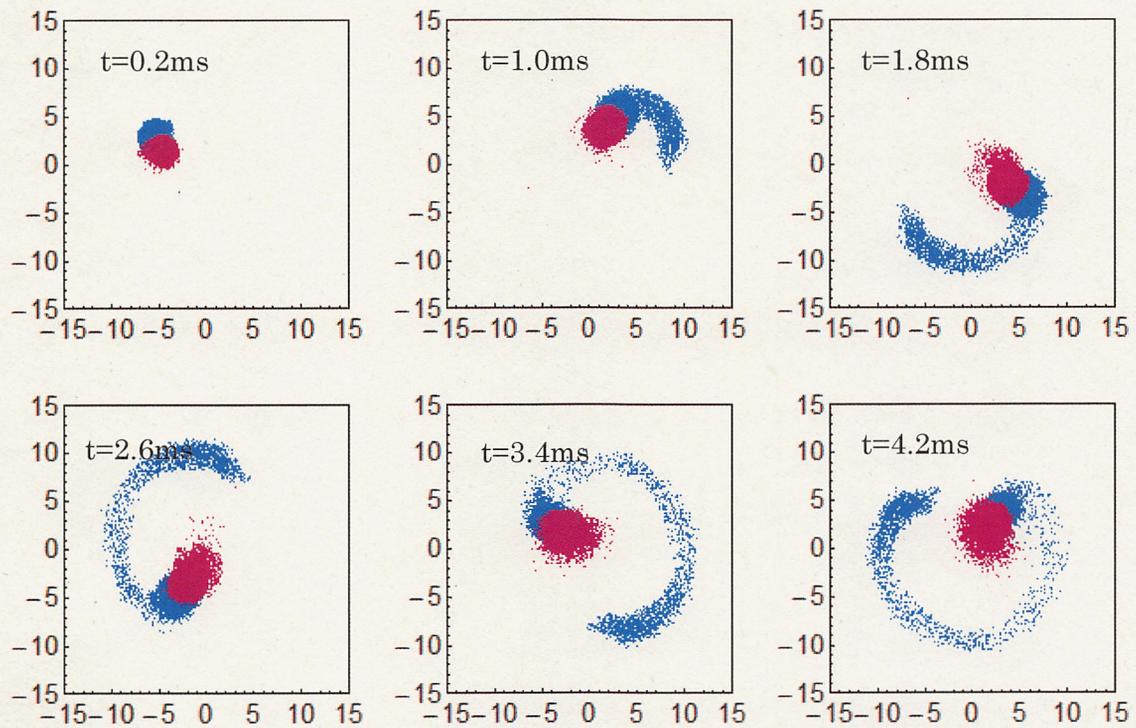
$h=100\text{ns}$



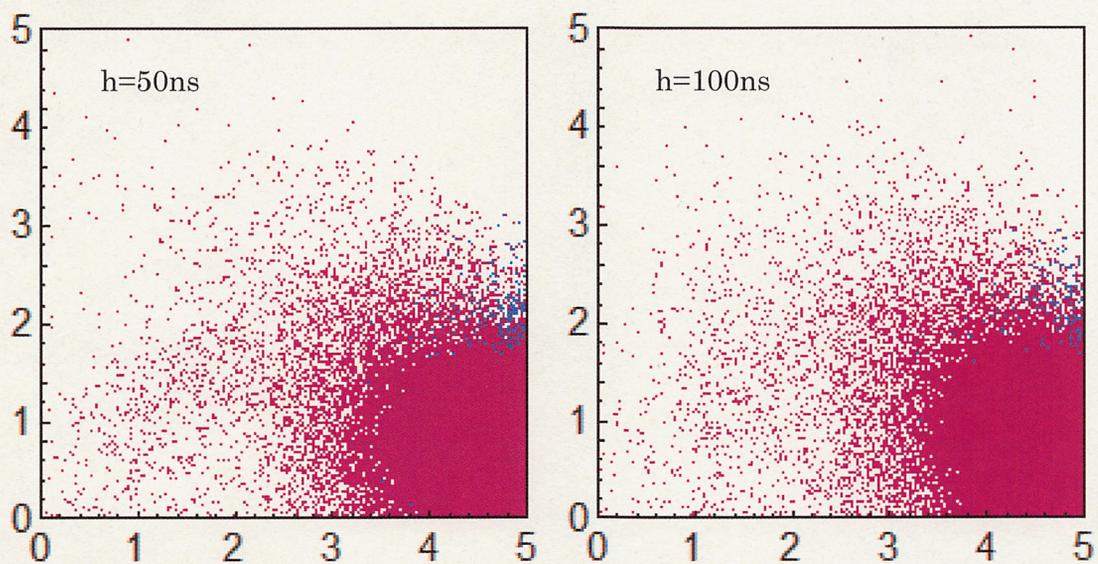
$h=200\text{ns}$



$h=400\text{ns}$



$T=4.2\text{ms}$ での拡大図



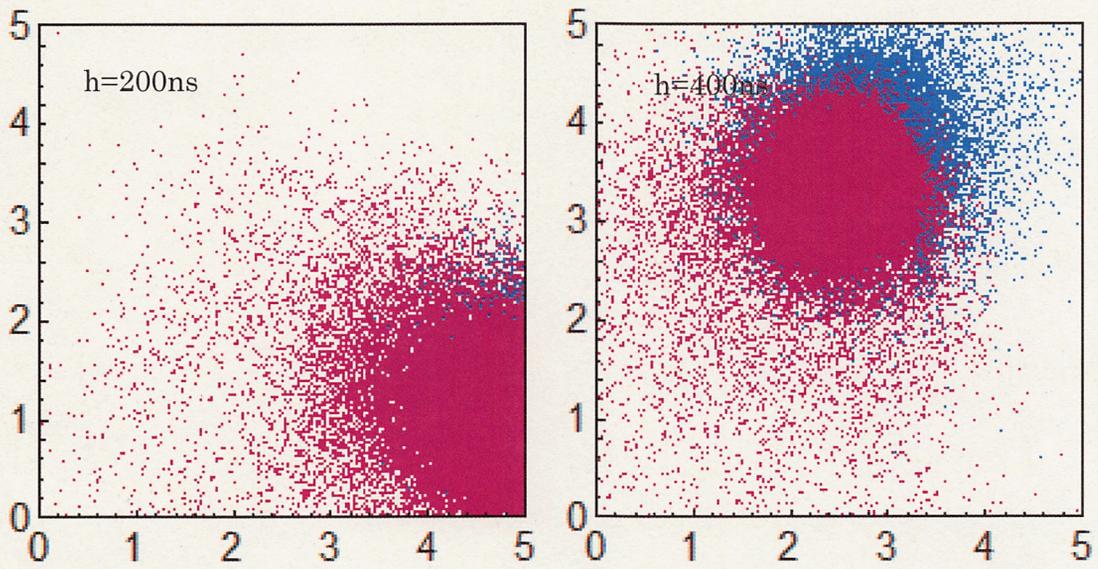


Fig 7 イオンの分布(x-y 平面)

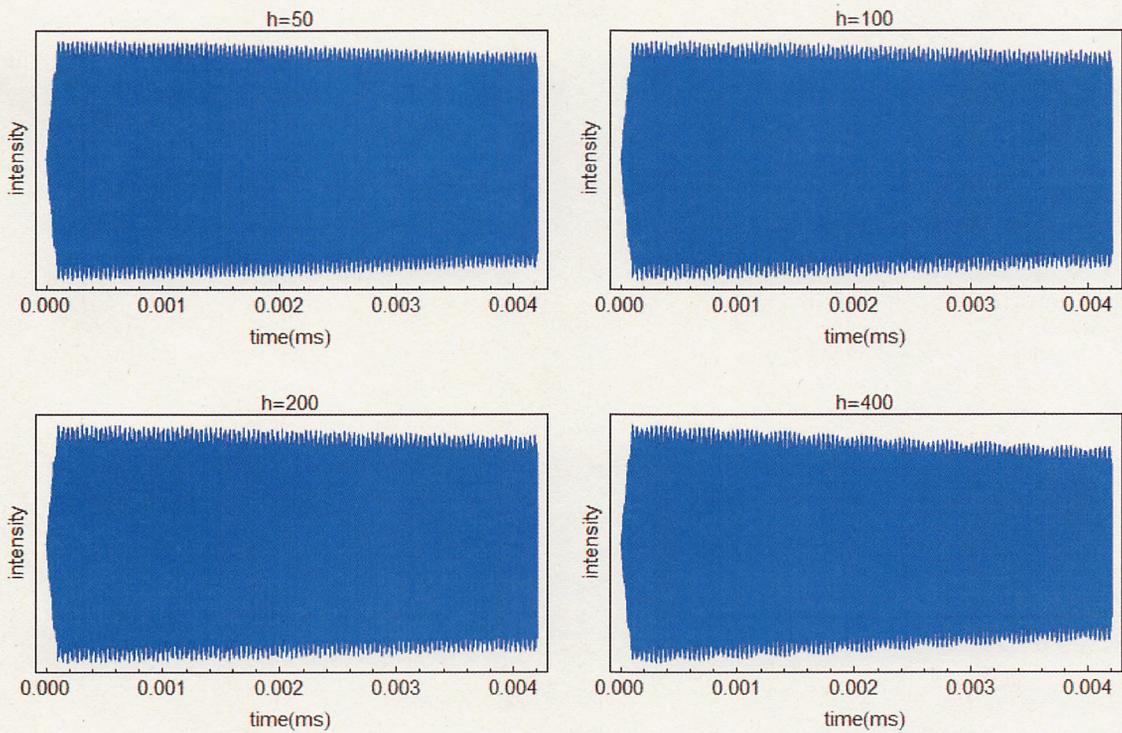


Fig 7 検出電極に起こる誘導電流

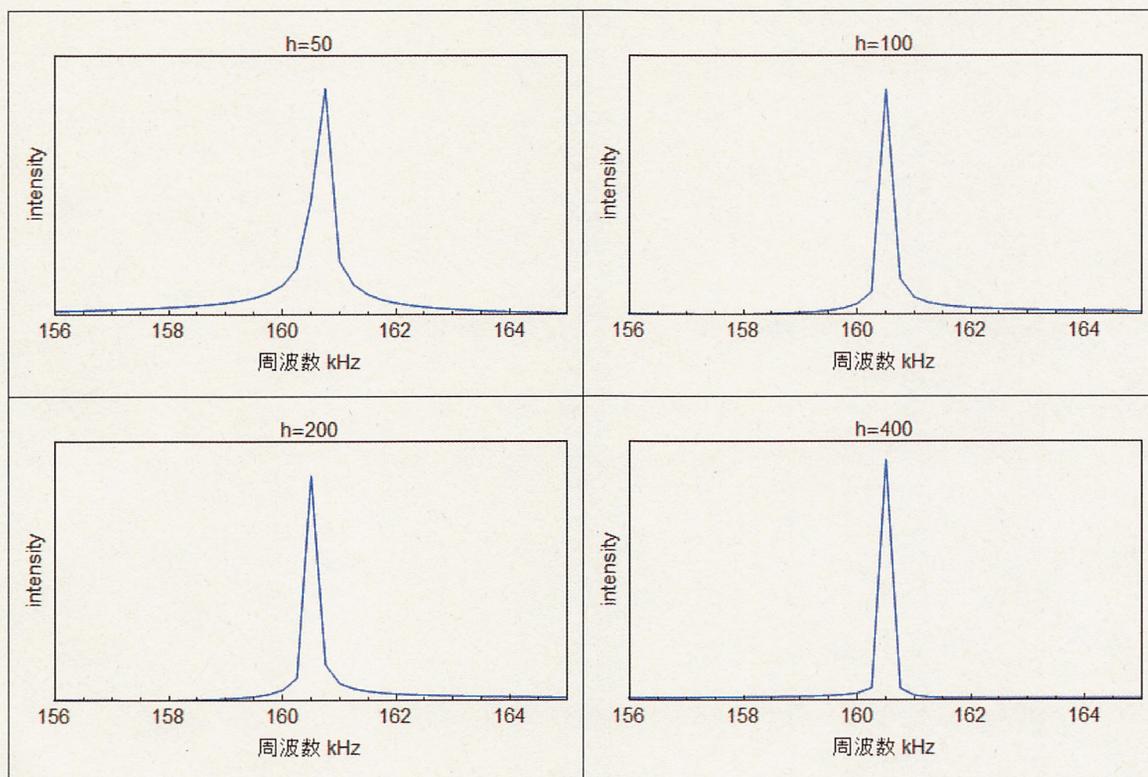


Fig 8 周波数スペクトル

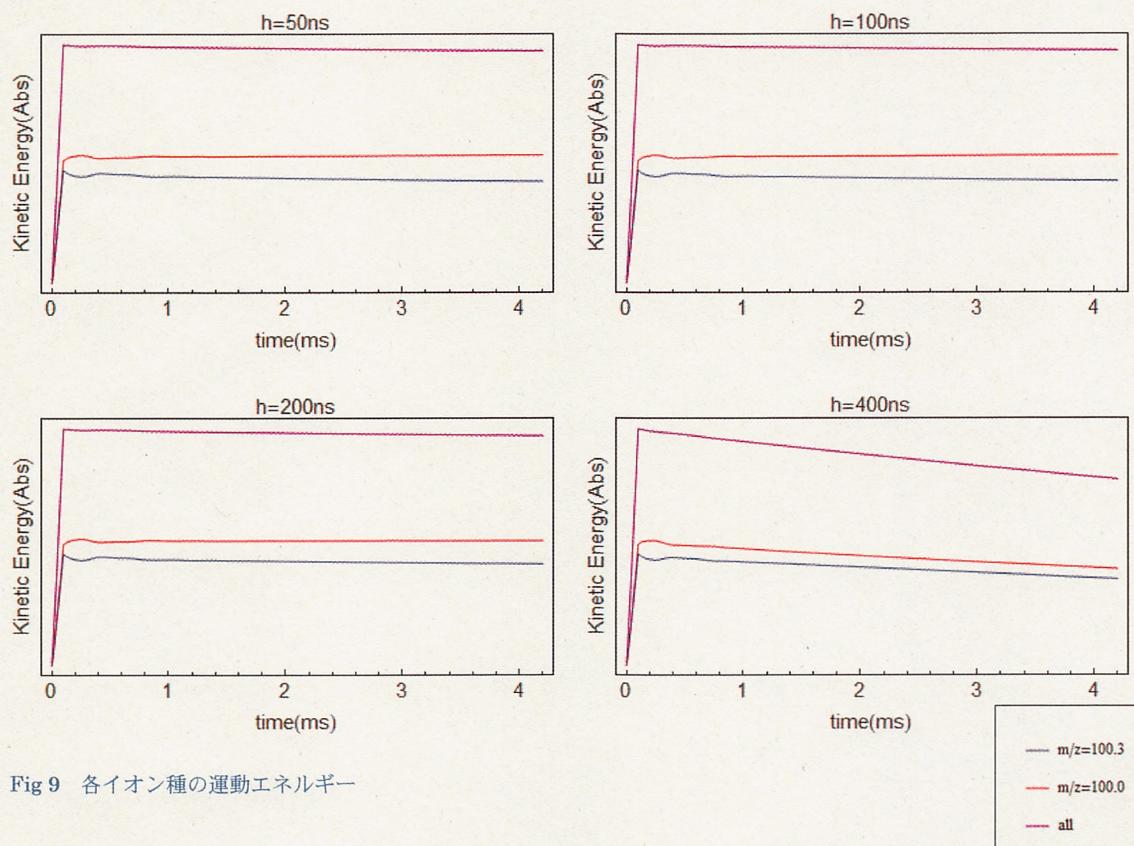


Fig 9 各イオン種の運動エネルギー

1T における $m/z=100.0$ のイオンのサイクロトロン周期 T_{100} がおよそ $6.5\mu\text{s}$ であり、刻み幅がおよそ $T_{100}/16$ となる $h=400\text{ns}$ では明らかな違いが見えるが、他のいずれの h での結果では、大きな違いは見られないように思える。また、イオンの運動エネルギーも、 $h=400\text{ns}$ 以外では、大きな散逸が起こっていない。これより本シミュレーションでは、計算精度と計算量の兼ね合いを考慮し、計算時間の刻み幅 h を約 $T_{100}/65$ となる 100ns とした。

また、検出電極に流れる誘導電流を 10steps に一度、つまり 1000ns 間隔で計算することにした。

また、イオンの分布図から m/z の質量のイオンの周波数が同期し、質量の軽い粒子が、渦状に分布していることがわかる。これは、これまでに報告されているシミュレーション結果とよく一致している。

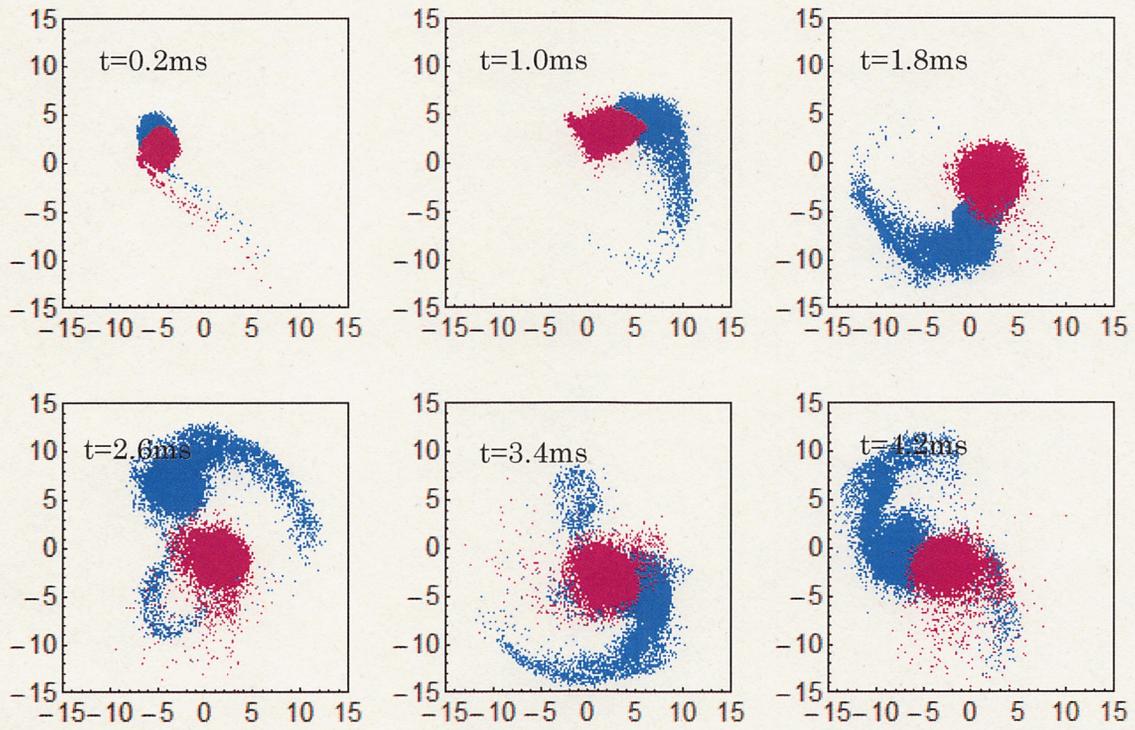
後述の通り、イオン数が 160000 個では、このような運動をするという報告がなされており、概ね正しい結果と言える。

4.3 グループ分割回数 D

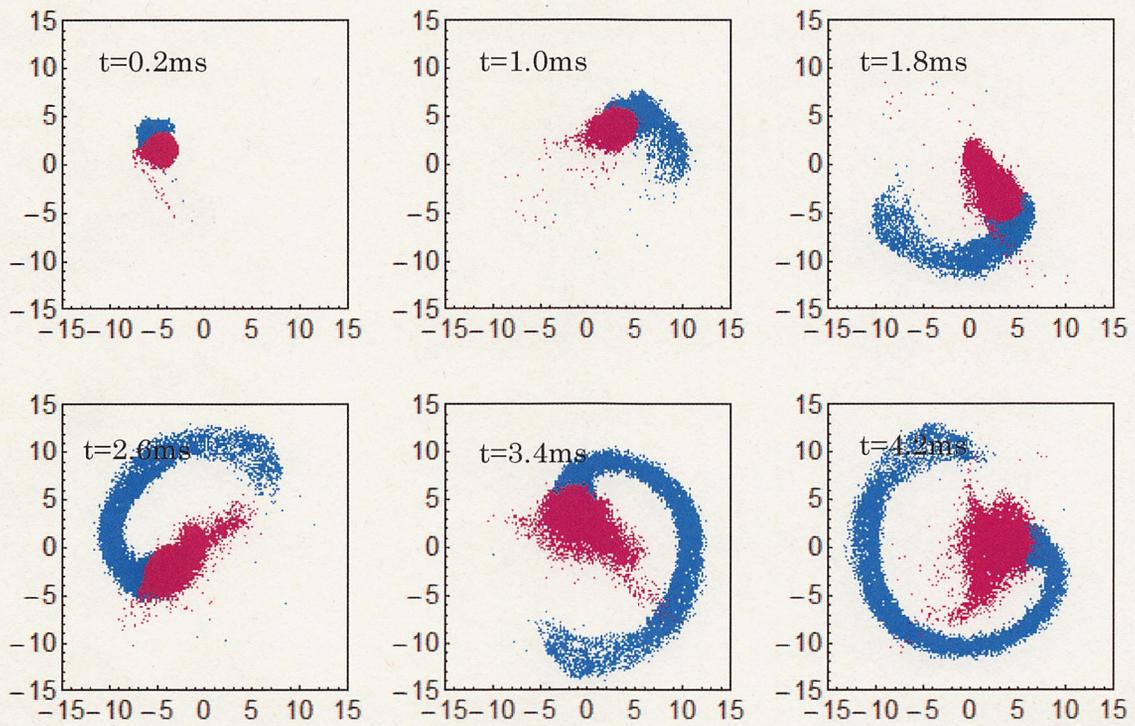
本シミュレーションでは、グループ分割の深さ D に対して、 2^D 個のグループに分割して空間電荷効果を計算している。この分割数はイオンの挙動に大きな影響を及ぼすと考えられるが、本手法での空間電荷効果の計算量はグループ数 $N_g = 2^D$ の二乗に比例して増大するため、計算量の軽減と、正確性のバランスのとれた分割数を採用することが必要である。そこで、グループ分割の深さを $D=6\sim 11$ として計算し、比較を行った。4.2 の計算条件と違う部分のみ、計算条件として表にまとめる。

| | | | |
|---------|---------------|------|--------|
| 時間幅 h | 100ns | イオン数 | 160000 |
| ステップ数 | 420000(4.2ms) | 分割深さ | 6~11 |

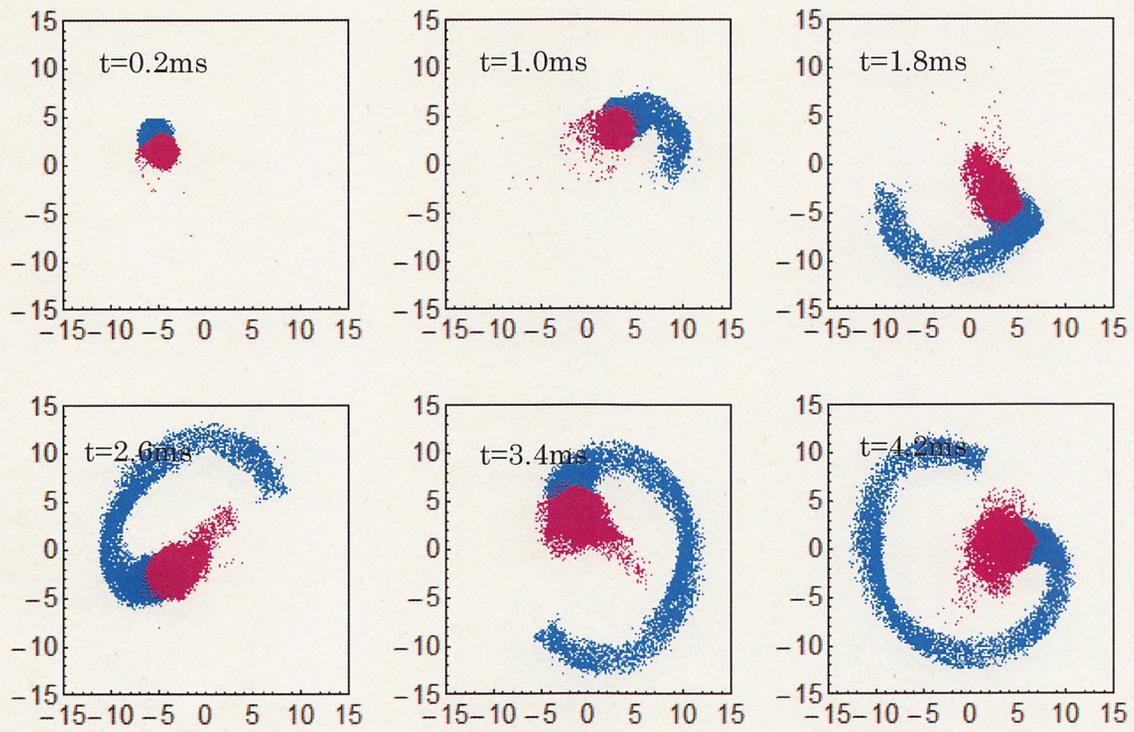
D=6



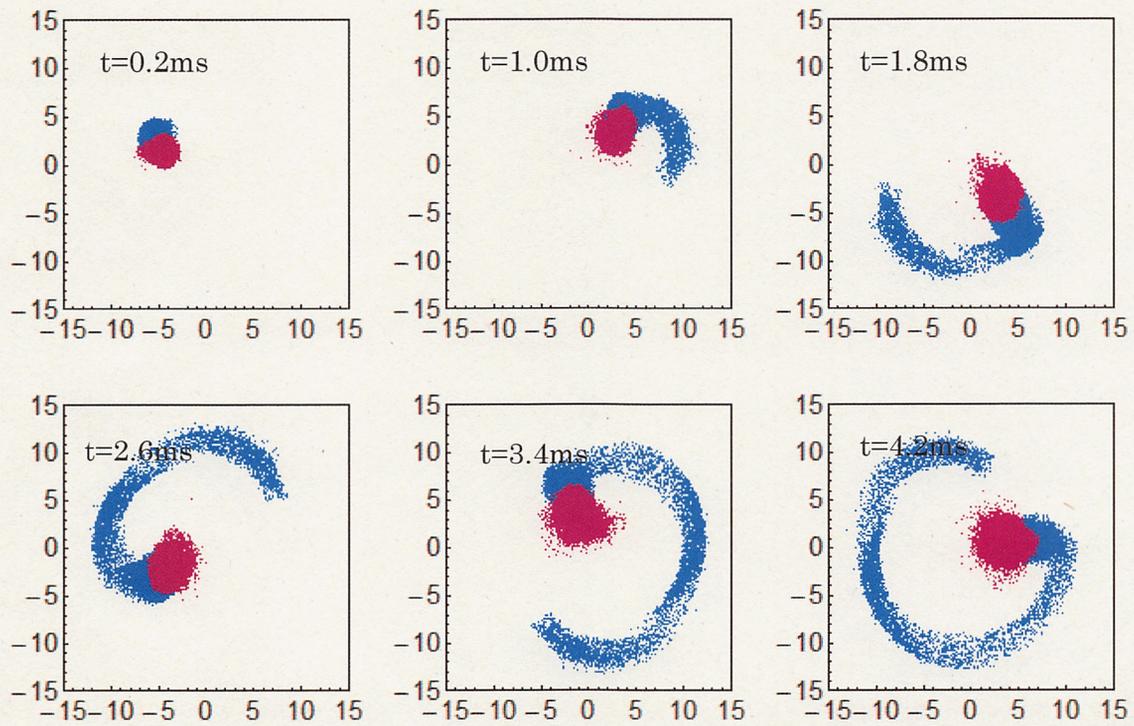
D=8



D=9



D=10



D=11

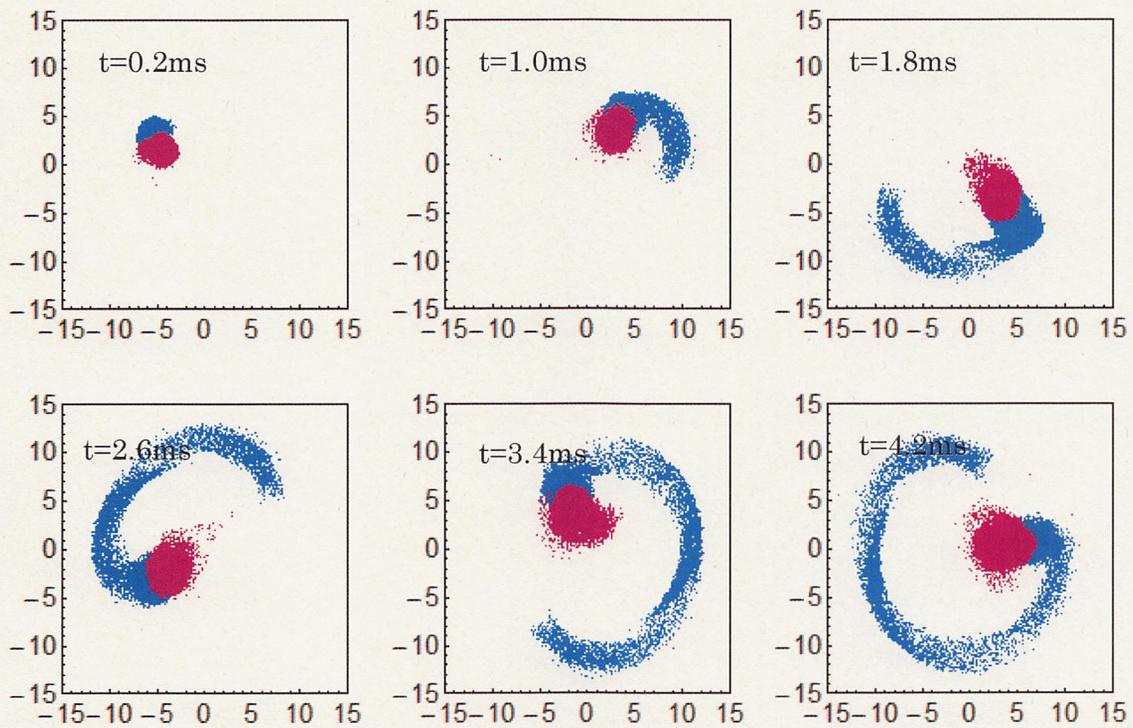


Fig 6 イオンの分割数別のセル内のイオンの分布(x-y面) 青: $m/z=100.0$, 赤: $m/z=100.3$

D=6,8と9では、イオンの挙動が大きく異なっているが、D=10と11ではその差はほとんどない。また、詳しくは後述するが、2つの質量のイオンの周波数が同期し、質量の軽い粒子が、渦状に分布するという結果は、これまでに報告されているシミュレーション結果とよく一致している。

電場の誤差の評価

それぞれの場合において、イオン同士のクーロン相互作用によって一つのイオンが受ける厳密に計算した電場と、軌道計算に使ったグループごとに計算した電場の比較を行う。

位置 x_i 、電荷 q のイオンが他のイオンから受ける厳密なイオン同士のクーロン相互作用による電場 E_{st} は以下の式で求める。

$$E_{strict} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^N \frac{q_j(x_i - x_j)}{|x_i - x_j|^3}$$

E_{st} とグループごとに計算した電場 E_{G_n} の x 成分の誤差 ΔE_x を

$$\Delta E_x = |E_{stx} - E_{gx}|$$

と定める。

初期分布でのイオンから、 N_c 個をランダムに抽出し、それぞれについて ΔE_x の平均を求め、さらに、これを E_{st} の絶対値の平均 $|\overline{E_{st}}|$ で規格化したものの平均で規格化したもの

$$|\overline{\Delta E_x}| = \frac{\sum_l^{N_c} \frac{|\Delta E_{xl}|}{N_c}}{\sum_i^{N_c} \frac{|E_{sti}|}{N_c}}$$

の x 成分と y 成分を足しあわせた

$$|\overline{\Delta E_{xy}}| = |\overline{\Delta E_x}| + |\overline{\Delta E_y}|$$

を電場の誤差の評価に使う。

分割数 D を 5~12 に変化させて誤差を調べた図を下に載せる。

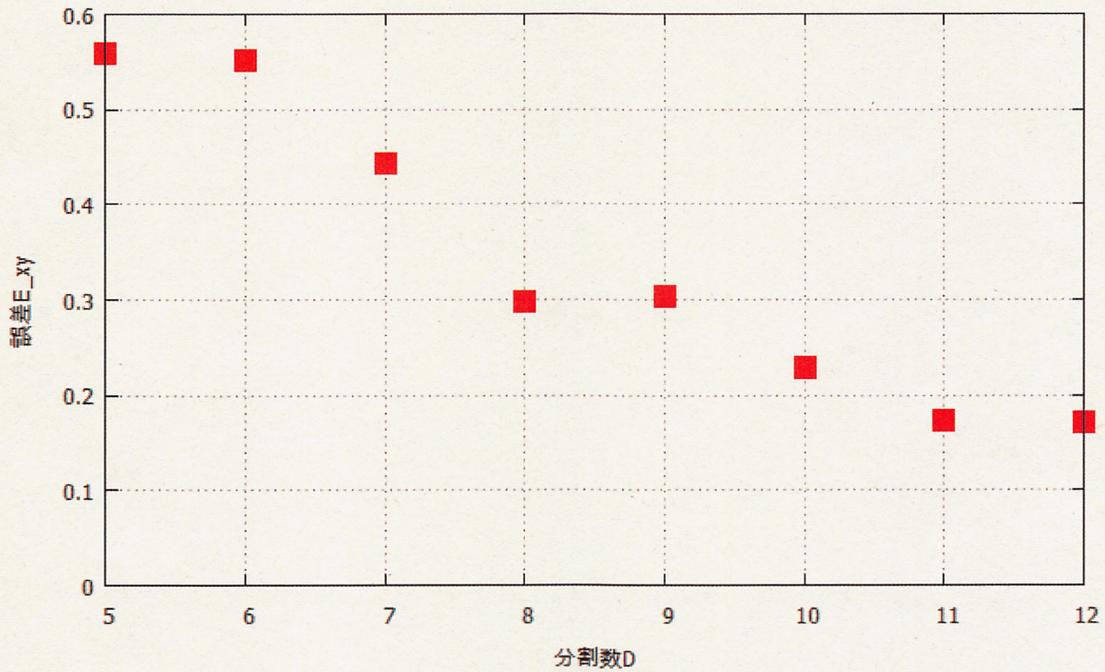


Fig 10 分割数と誤差の関係

分割数を増やすにしたがって $|\overline{\Delta E_{xy}}|$ が小さくなっているのがわかる。D=8,9 や、D=11,12 ではほとんど $|\overline{\Delta E_{xy}}|$ に差がない。これは、初期分布ではイオンは x-y-z 軸に対してほぼ軸対象に分布しており、また、z 軸方向に長い形状で分布をしていることから、周期的に、ほぼ総てのグループにおいて、Z 軸と垂直な面で分割してグループ分けをしているからである。

また、t=1.0 においても、同様に誤差を見積もった。

結果を下図に示す。

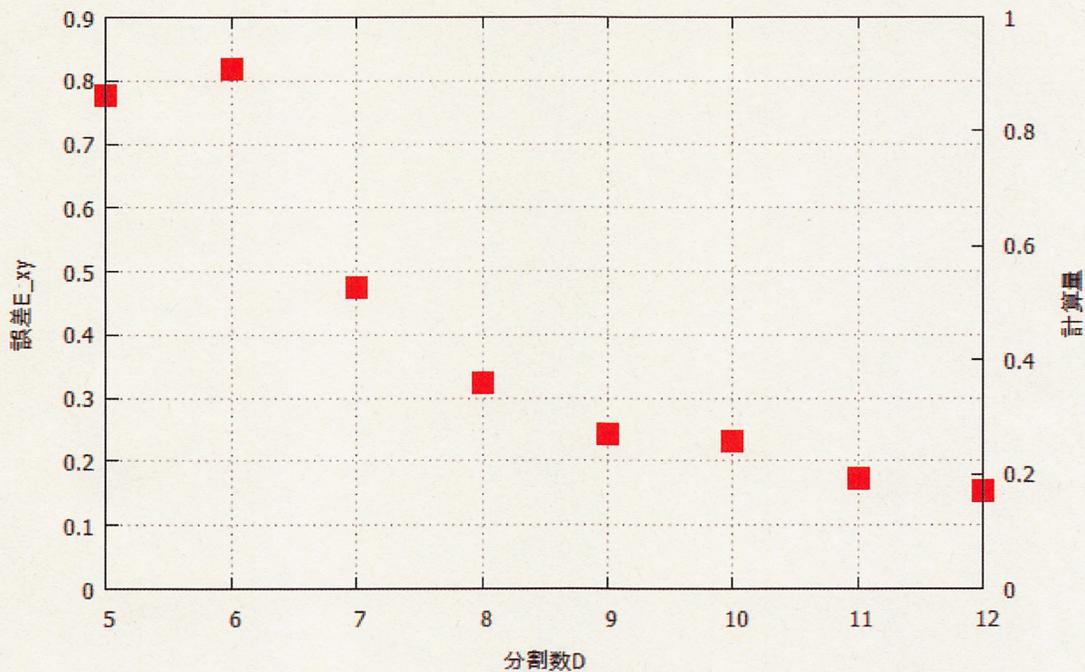


Fig 11 t=1ms での誤差

t=0 に比べ、誤差が大きくなっているのは、イオン群の密度にばらつきがあり、各グループに入るイオン数に偏りがあるからではないかと思われる。

さらにグループ数を多くすることで、さらに誤差を少なくすることができると思われるが、クーロン相互作用の計算量は、分割数 D に対し、 $O(2^{2D})$ のオーダーで増加する。そのため、本シミュレーションでは、計算量との兼ね合いの上、以後は分割回数 D を 10 とした。

4.4 グループ単位での相互作用の計算

本シミュレーションで採用したグループ分けは、分割に階層があり、それぞれの階層でグループ間のイオン相互作用を考慮することができる。影響が小さい、互いに距離の離れているグループ間の相互作用は、浅い階層で計算し、影響が大きい、互いに距離の近

いグループ間の相互作用は深い階層で計算することで、計算量を軽減しつつも正確にクーロン相互作用を計算することができると期待できる。

本シミュレーションでは、ある階層 D でグループ i と j の相互作用を計算するかどうかの判定に、式(37)を用いた。式(37)を再掲する。

$$|X_i - X_j| > K_d(d_i + d_j)$$

K_d を大きくすることで、グループ間の相互作用の計算量は減るが、誤差が大きくなると思われる。そこで、他の条件は揃えたまま、 K_d の値を変化させてイオンの挙動の違い、そして電場の誤差を評価した。

電場の誤差の評価

前節と同じく、 K_d を変化させて、電場の誤差の評価を行った。ただし、今回は厳密に計算した電場との比較ではなく、距離によらず、もっとも深い階層で計算した電場との比較を行った。

つまり、もっとも深い階層で計算した電場を E_d として、

$$|\overline{\Delta E_x}| = \frac{\sum_i^{N_c} \frac{|\Delta E_{xi}|}{N_c}}{\sum_i^{N_c} \frac{|E_{di}|}{N_c}} \quad (59)$$

とし、

$$|\overline{\Delta E_{xy}}| = |\overline{\Delta E_x}| + |\overline{\Delta E_y}| \quad (60)$$

として誤差を見積もった。

また、総てのグループ間の相互作用を、最も深い階層で行うときの、グループ間の組み合わせの数 N_{max} は、グループ数を N_g として、 $N_g C_2$ であるが、高い階層でグループ間の相互作用を予め計算してしまうことにより、その計算量を減らす事ができる。そこで、 K_d をある数にしたときの、 $N_g C_2$ に対する実際の計算量もグラフに表す。計算の条件は

4.3 節と同様で、グループの分割回数 D のみ 3.0 で固定した。

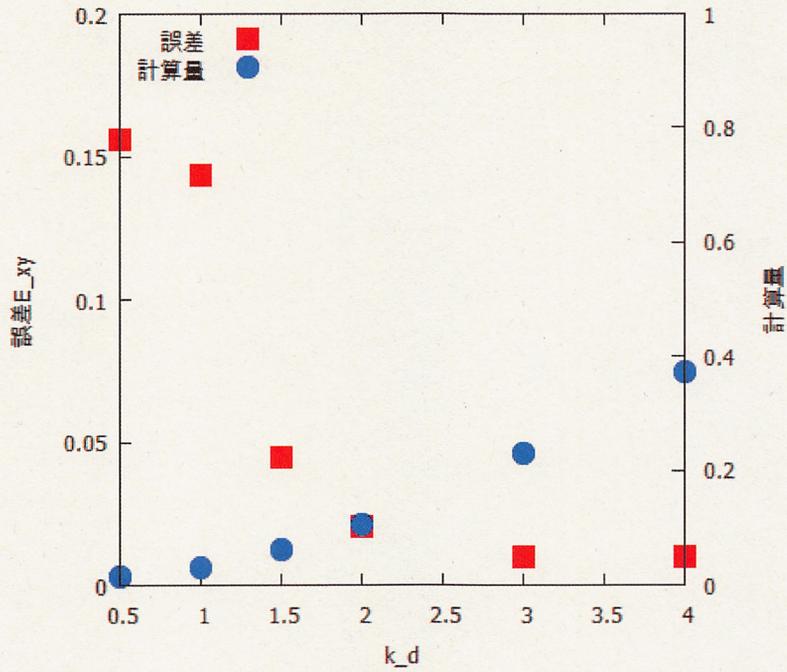


Fig 12 k_d と誤差・計算量の関係

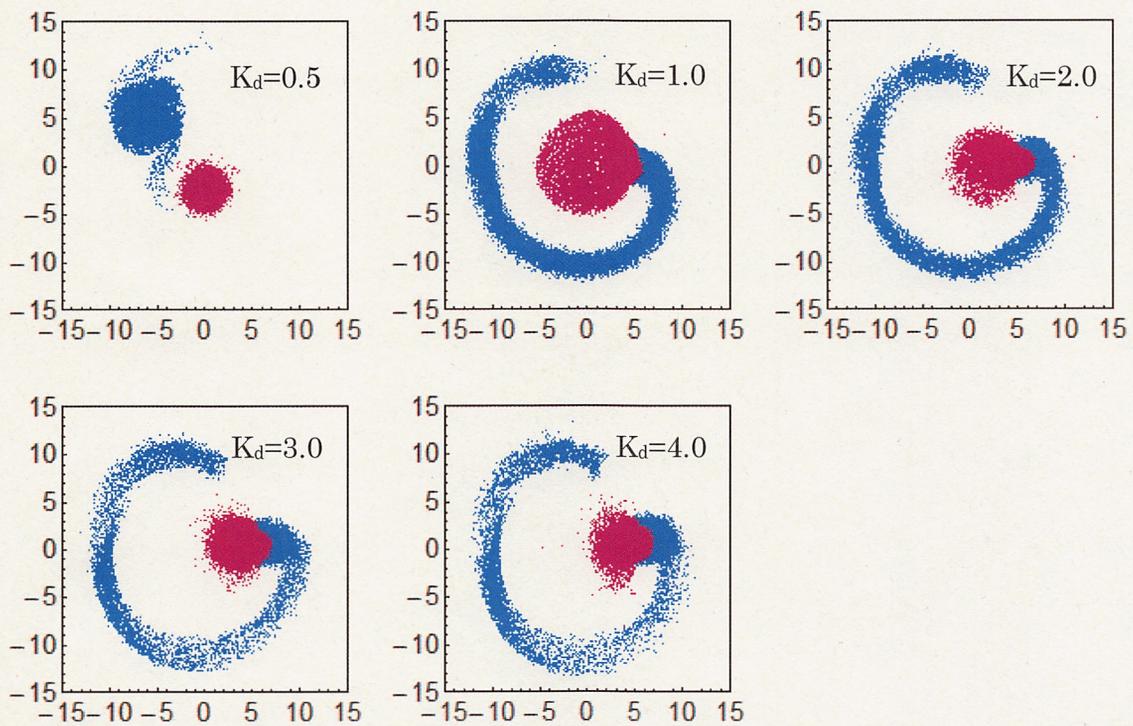


Fig 13 $t=4.2\text{ms}$ でのイオンの分布

図のように、 $K_d = 3$ と 4 には、イオンの分布に殆ど差がない。また、親グループ単位での計算を行うことで、相互作用の計算量を 80% 程度減らすことができることを確認できた。以上のことから、以後の計算では、 $K_d = 3$ に固定した。

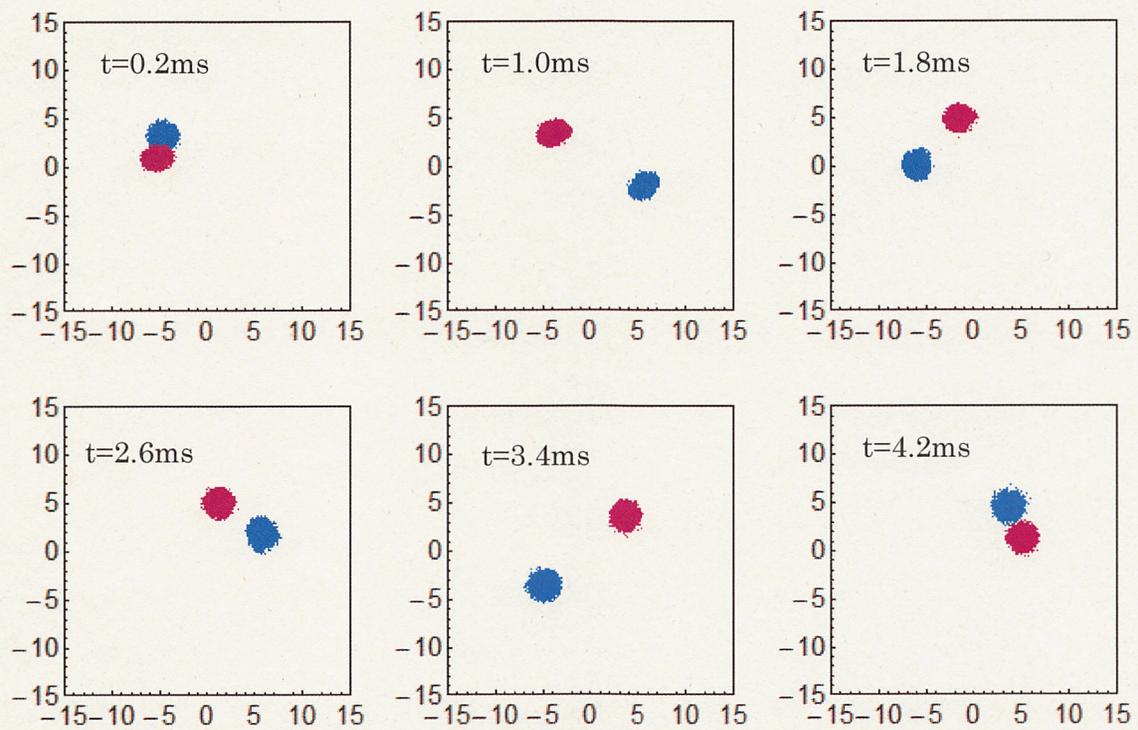
第5章 計算結果

5.1 イオン数による挙動の違い

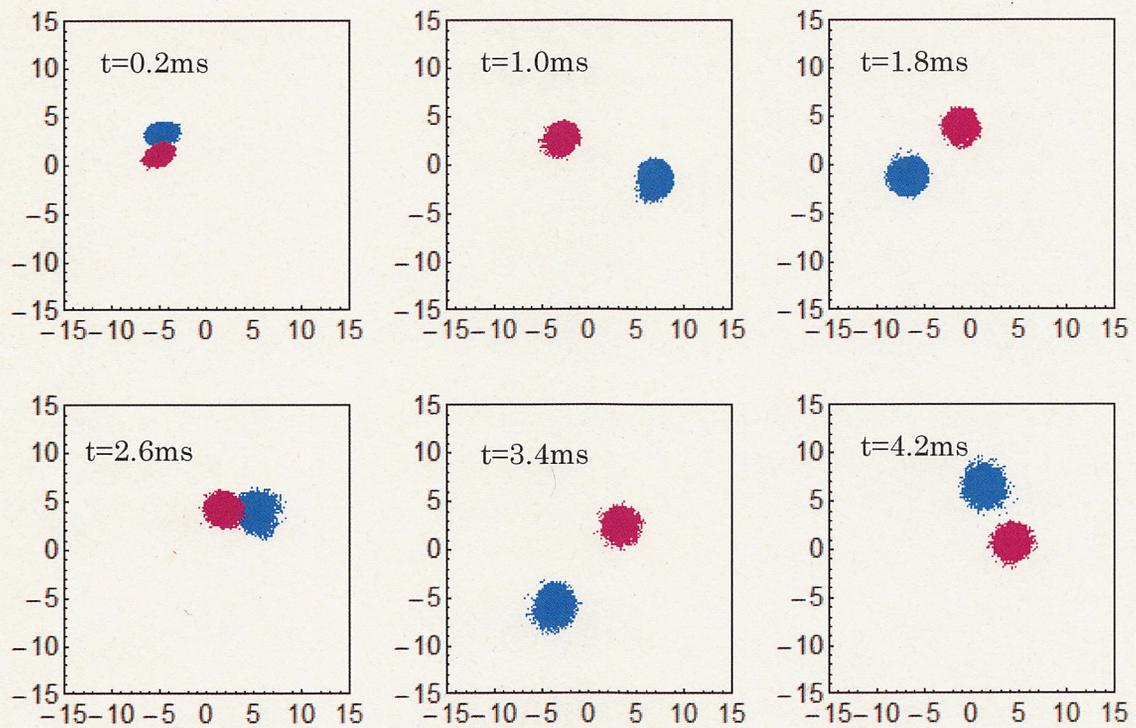
粒子数を20000個から500000個まで変化させながら、イオンの挙動を調べた。その

その他の条件は、Fig6に準ずる。

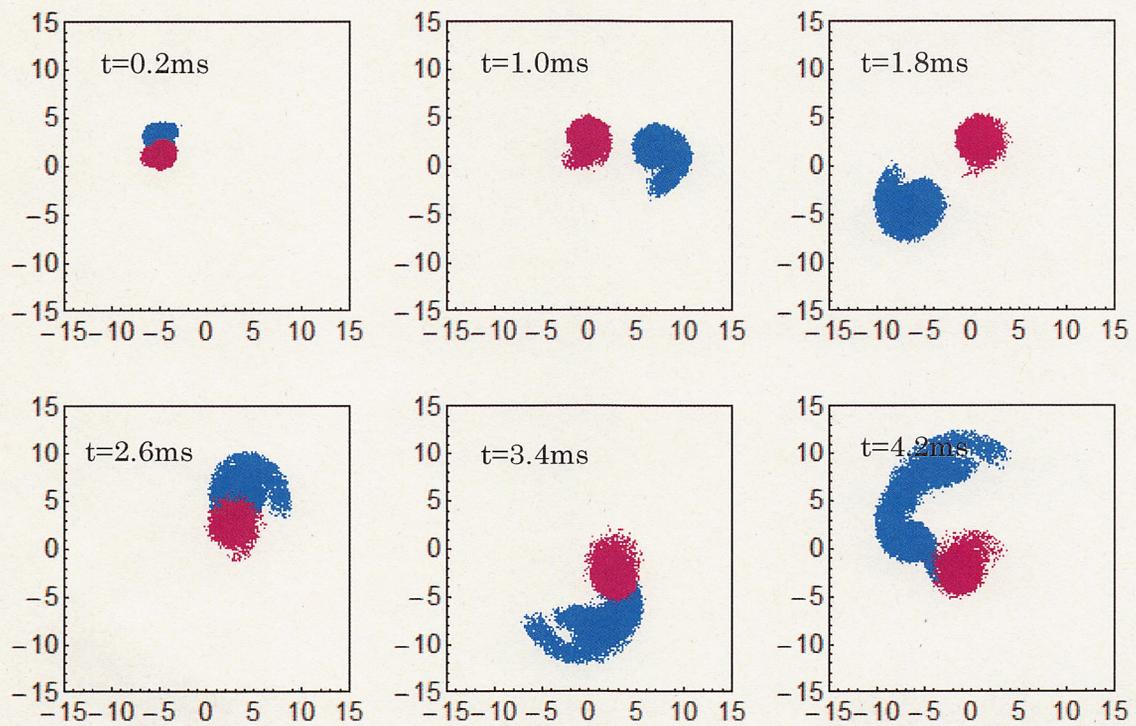
N=20000



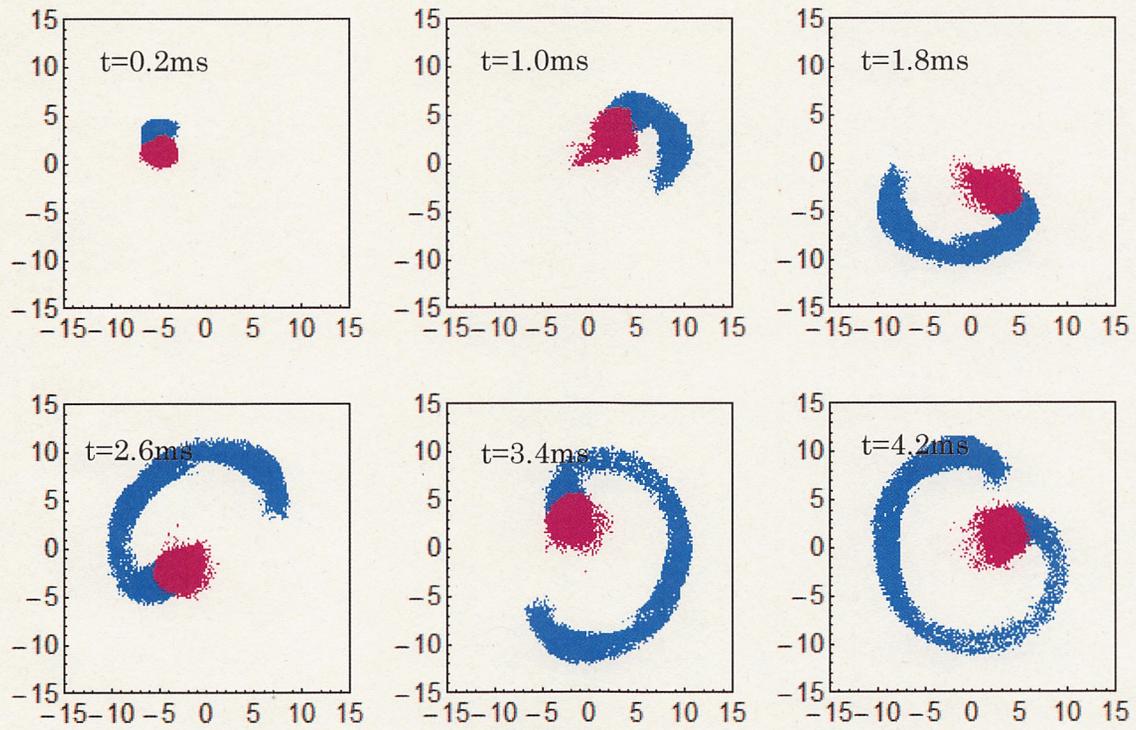
N=60000



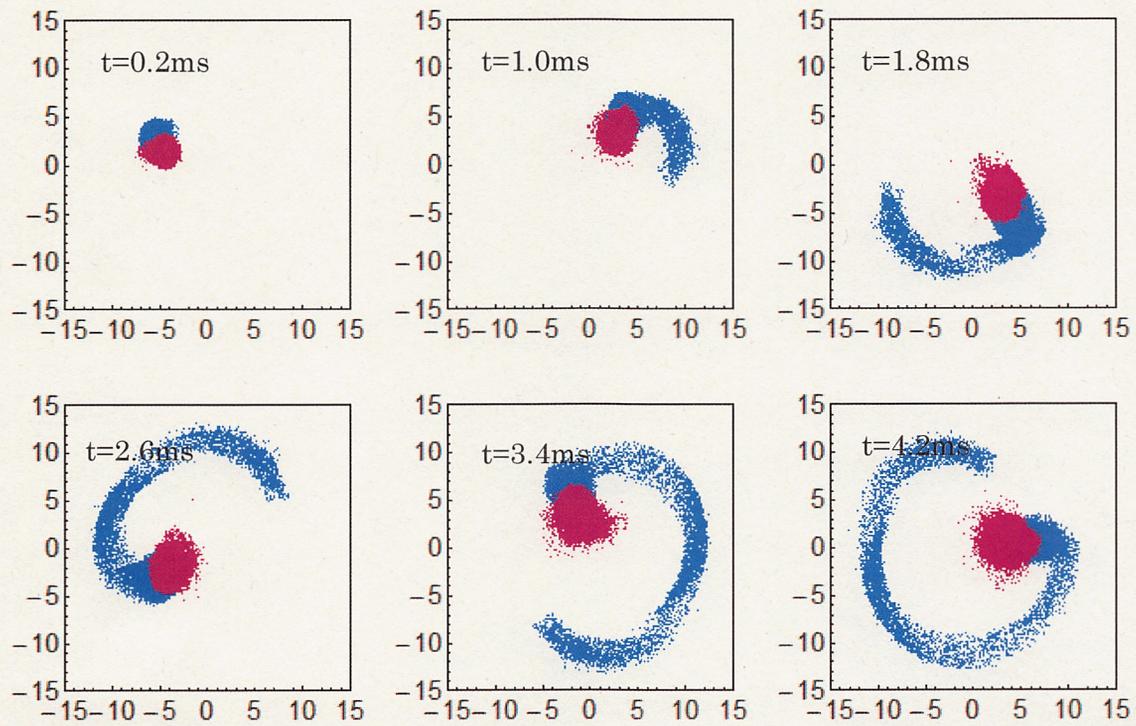
N=100000



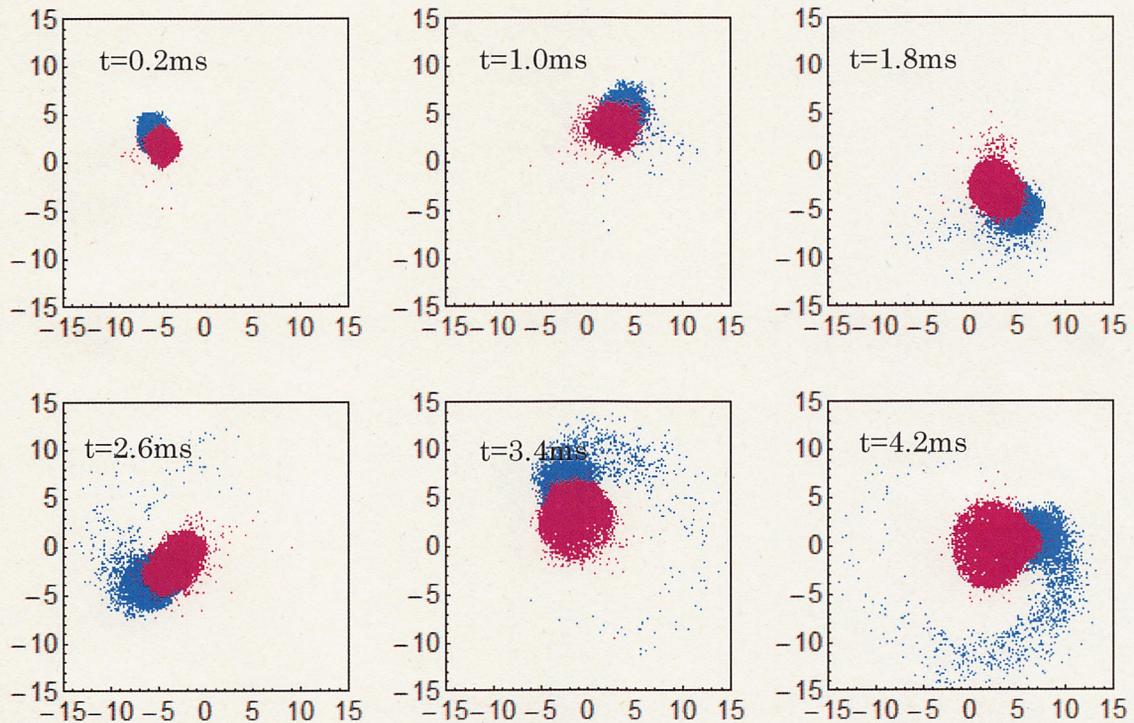
N=120000



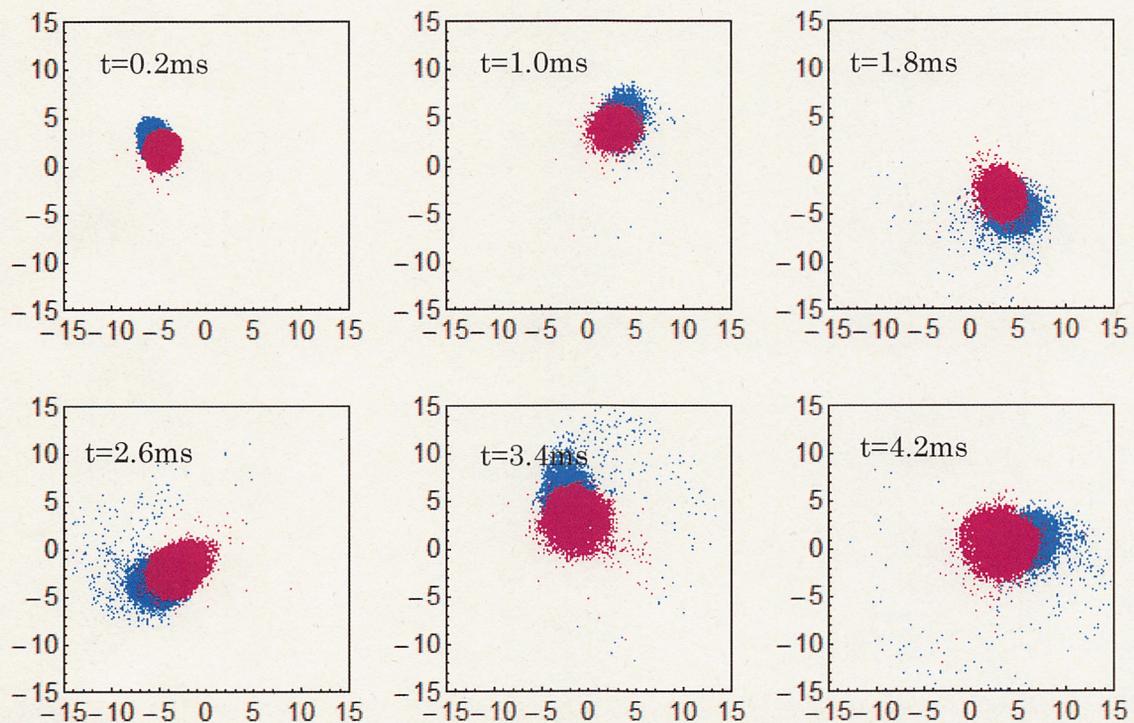
N=160000



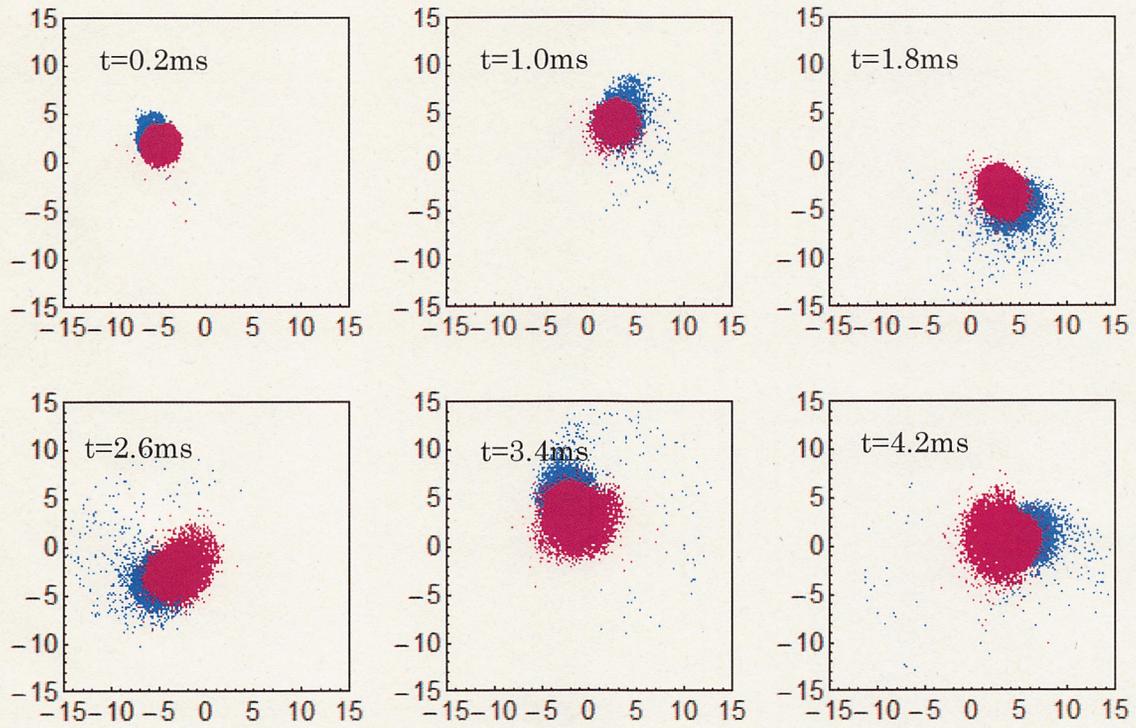
N=200000



N=400000



N=500000



N=1000000

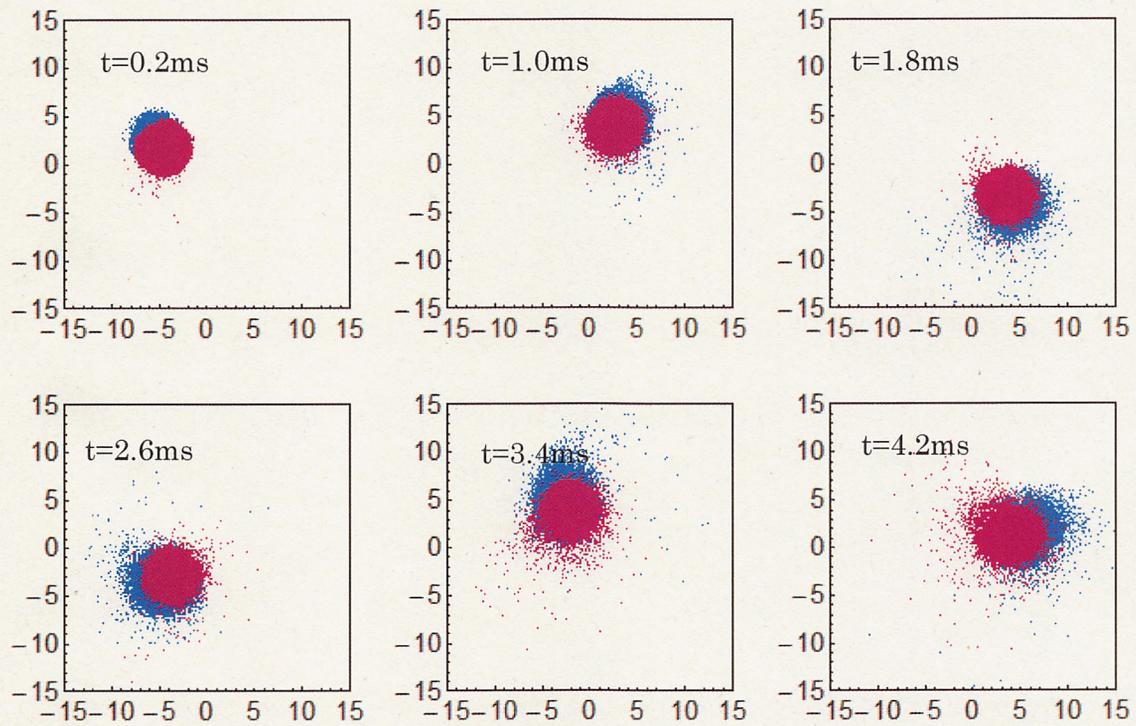
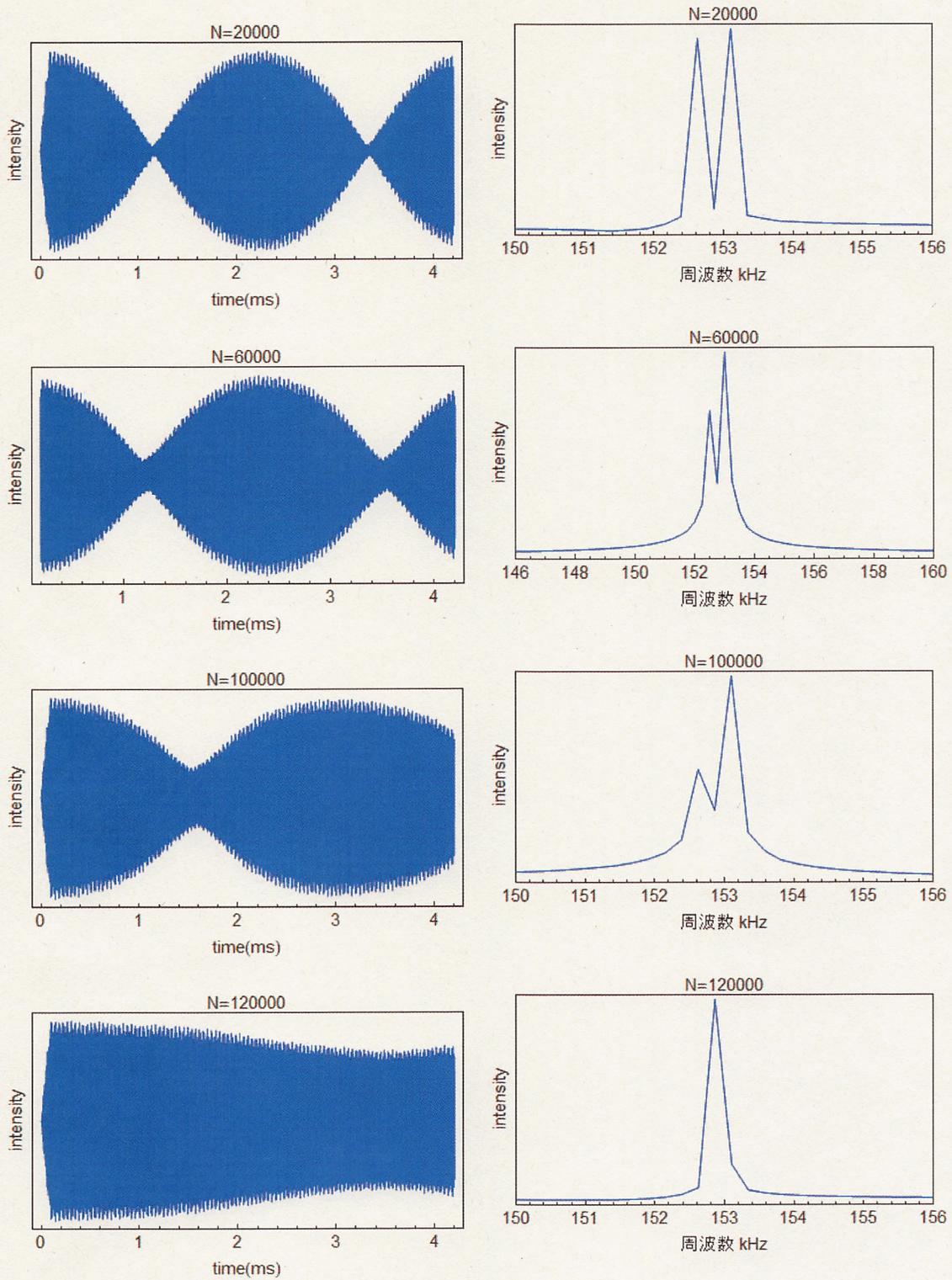
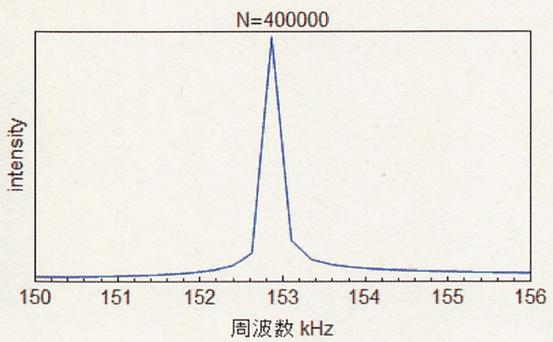
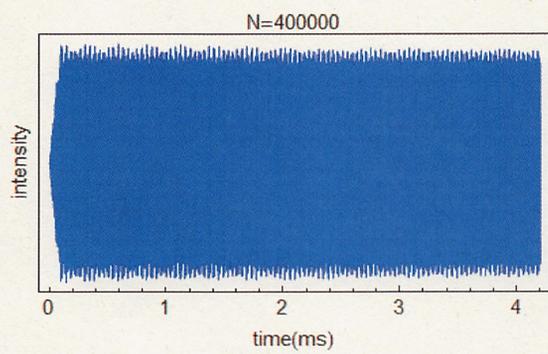
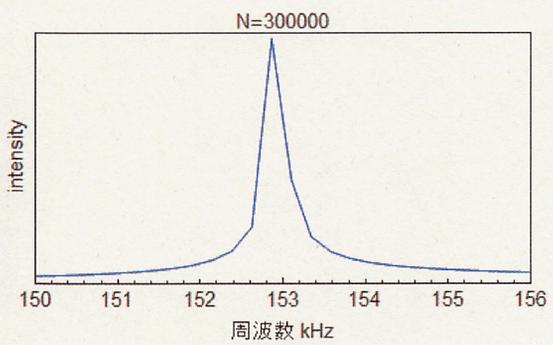
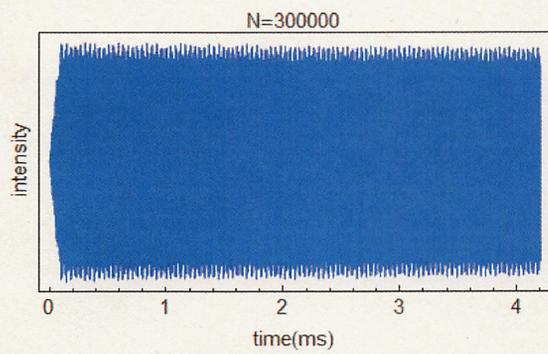
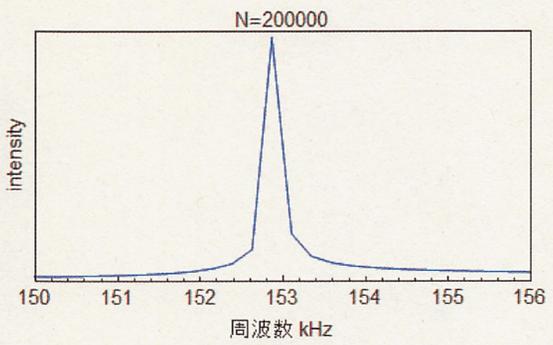
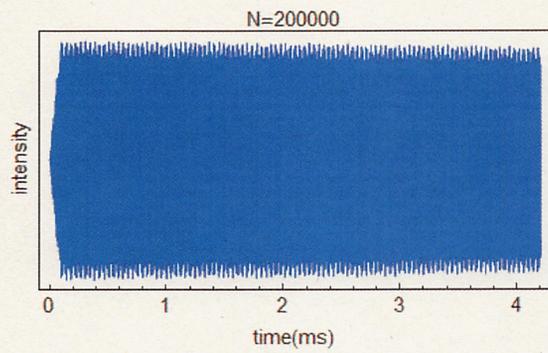
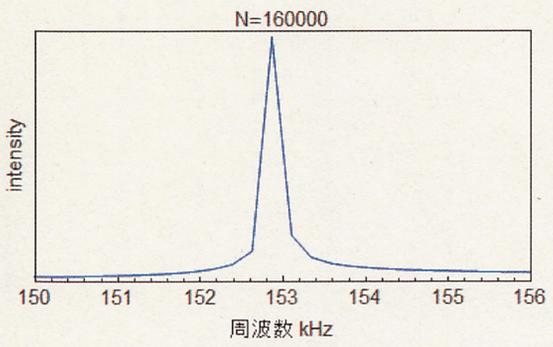
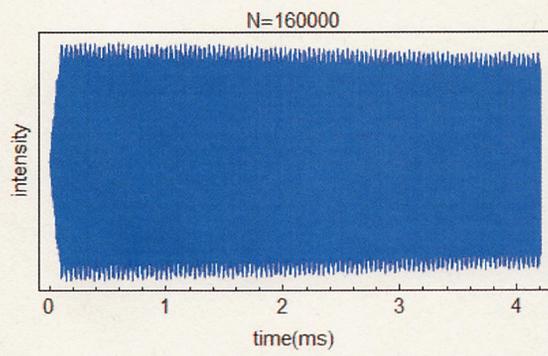


Fig 14 イオンの分布図(x-y)





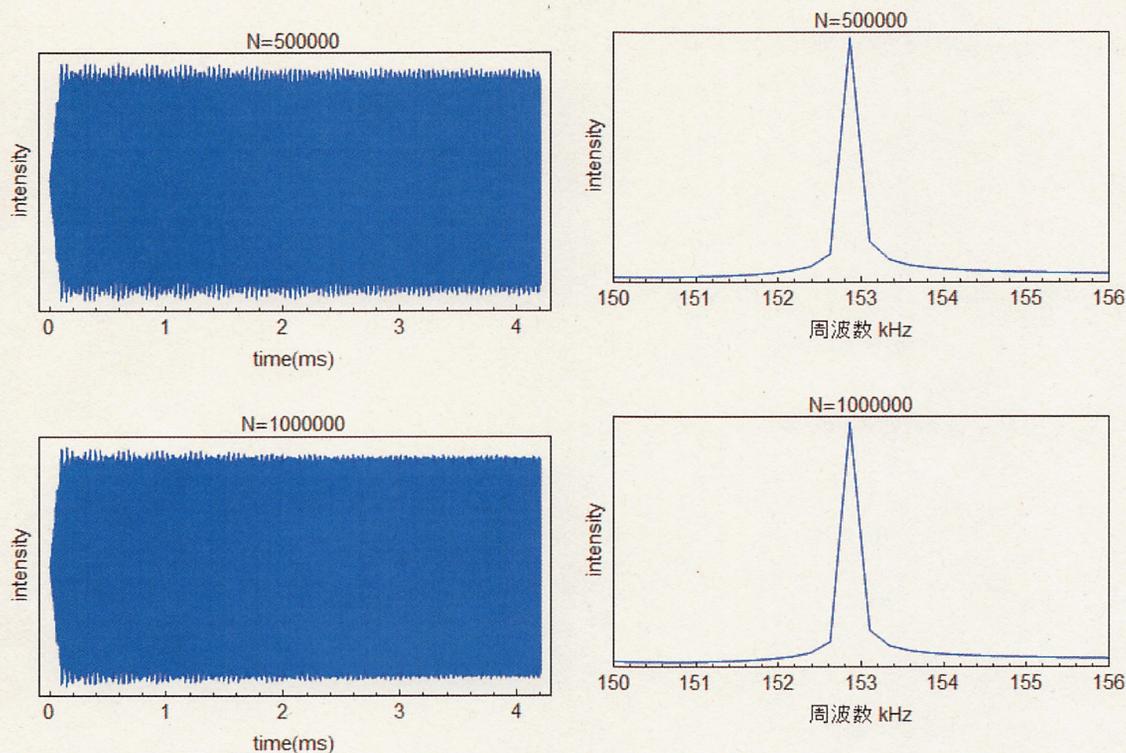


Fig 15 誘導電流スペクトルと周波数スペクトル

N=20000,60000 では、2つのイオン群が独立に運動している様子を見て取れる。これは、イオン数の少ない場合は、イオン間の相互作用が相対的に小さく、各々が独立したサイクロトロン周波数を持って運動しているためと思われる。またこのとき、誘導電流スペクトルを見ると、電流量が長期変動している。これは、2枚の検出電極の中心面 ($y=0$ 平面) に対して面対称である二点のイオンは検出されないという検出原理上、2つのイオン群の相対位置によって電流量が変動しているためだと思われる。また、N=60000 のとき、高周波側のイオン強度が高く出ている。この結果は、過去のシミュレーション結果や、実験結果とよく一致している。[2][3][13]

N=120000~300000 の場合は、2つのイオン群が合併し、なおかつ尾を引くような分布をしている。そして、それ以上のイオン個数になると、完全に2つのイオン群が合併して運動している様子がみてとれる。また、N=120000,160000 では誘導電流の減衰が起きている。イオン雲の尾がリング状に分布していくに従ってそれらのイオンが検出されにくくなる為だと考えられる。

これらは、位相ロックと呼ばれている現象であり、次節で詳しく述べる。

5.2 位相ロック現象

位相ロック現象に関しては、理論的な解析もされている。初期状態におけるイオンの密度 n が、次のような値ならば位相ロック現象が起きると考えられている[14]

$$n > 13 \left(\frac{R_c}{\rho_c} \right) \left(\frac{\Delta\omega_c}{\omega_c} \right) n_B \quad (61)$$

R_c はサイクロトロン半径、 ρ_c はイオン群の半径、 $\Delta\omega_c$ は2つのイオンのサイクロトロン周波数の違い、 ω_c はサイクロトロン角振動数であり、 n_B は Brillouin Limit と呼ばれる値で[5][12]

$$n_B = \frac{\epsilon_0 B^2}{2m} \approx 2.666 \times 10^{13} \quad (62)$$

である。(50)から、位相ロック現象が起こるために必要なイオン量 N_{lock} は

$$N_{lock} = 13\pi\rho_c^2 l_c \left(\frac{R_c}{\rho_c} \right) \left(\frac{\Delta\omega_c}{\omega_c} \right) n_B \quad (63)$$

で求めることができる。

今回のシミュレーションでは $R_c=0.005\text{m}$, $\rho_c=0.001\text{m}$, $\Delta\omega_c/\omega_c=0.003$, なので、位相ロック現象が起き始めるイオン量 N_{lock} は約 160000 個である。

5.3 周波数シフト

内部のイオン数が大きくなると、誘導電荷効果によって、周波数が下がる周波数シフトが報告されている。その周波数シフトは、数十 Hz オーダーである。今回、検出してい

る検出電極に流れる誘導電流は、時間幅 100ns、総計測時間 4ms であるので、それをフーリエ変換しても 0.25kHz 刻みのスペクトルしか得られない。その精度では周波数シフトを確認することは出来ないので、3.4.2 で示した方法を用いる。ノコギリ波の傾きを求めるにあたり、 $t=1.0\text{ms}$ から 2.0ms までの傾きの平均を取った。また、この周波数シフトの値は、理論的にも見積もられており、[11]

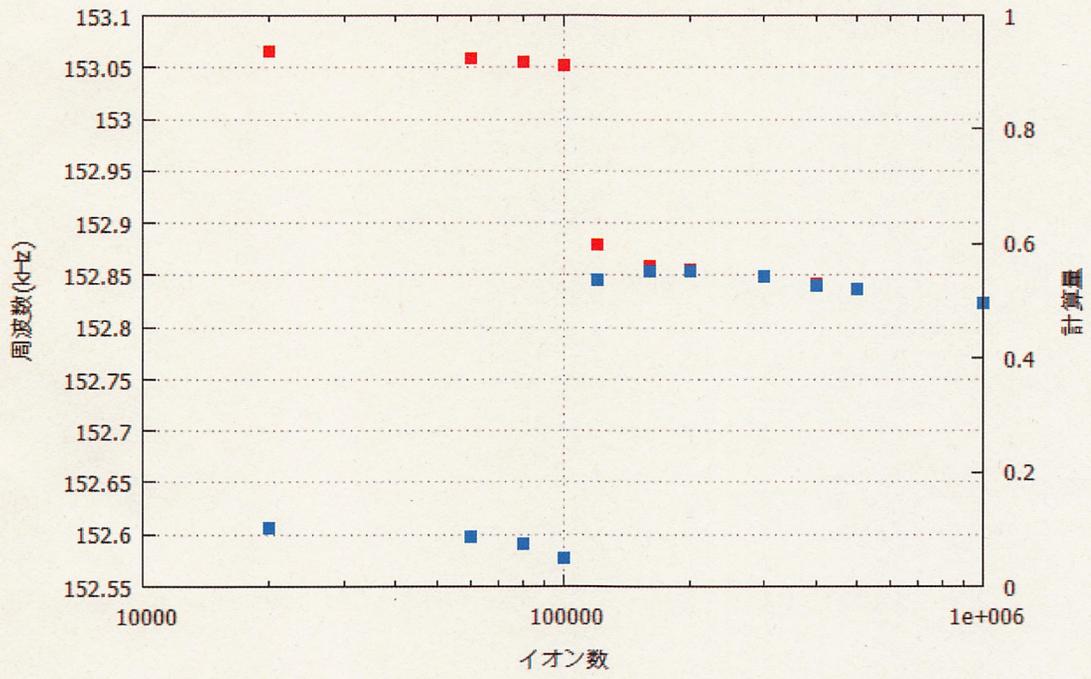
$$\delta\omega_c = -\frac{Nq}{2\pi\epsilon_0 aB \left(\left(\frac{a}{2}\right)^2 - R_c^2 \right)} \quad (64)$$

である。 $m/z=100.0$ のイオンについて、シミュレーションの結果と理論値の値を表にした。

| N | シミュレーションの結果 | δf_c (数値計算) | δf_c (理論値) |
|---------|-------------|---------------------|--------------------|
| 200000 | 152.856kHz | 0Hz | 0 |
| 300000 | 152.848kHz | -8Hz | -7.64Hz |
| 400000 | 152.841kHz | -15Hz | -15.2Hz |
| 500000 | 152.837kHz | -19Hz | -22.9Hz |
| 1000000 | 152.822kHz | -34Hz | -61.1Hz |

式(64)に従えば、イオン数に比例して δf_c は大きくなる。しかし、数値計算の結果では、Nが大きくなるに連れ、 δf_c の変動量が小さくなっている。その理由は、イオン数が増すにつれ、イオン群が空間的に広がり、その半径 R_c が大きくなっていることが考えられる。また、 $N=1000000$ では、計算開始直後に、200000 程度のイオンが装置外に排出されるため、実際には $N=8000000$ の位相シフト現象が起きていると考えられる。

イオン数 N とサイクロトロン周波数の関係を図に示す。



第6章 まとめ

本研究は、FT-ICR 質量分析装置内における空間電荷効果の影響を考慮した多粒子系のシミュレーションを一般的な PC を用いて行う手法を提案し、最大 100 万個の粒子を想定したシミュレーションを実現した。本研究で考慮した空間電荷効果は、イオン同士のクーロン相互作用と、装置セルに起こる誘導電荷効果である。前者については、位相ロック現象の再現で、後者については周波数シフトの再現で、過去に報告された理論やシミュレーション結果と比較することで、今回開発した計算手法の妥当性を確認した。通常の PC を用いても、FT-ICR 内のイオン挙動を再現することができた。計算にかかった時間はイオン数により、数時間～10 時間程度であった。

村上の先行研究[14]では、イオン数が 10^5 以上になると、軌道計算よりもグループ分けに時間がかかってしまうという問題があった。しかし今回の手法では、イオン数を増やしてもグループ分けの時間は全体の計算量に比べて軽微であり、イオン数を 10^6 個としても、20%以下にすることができた。

グループ内の電場勾配が一定であるとして、各イオンにかかる電場の値を補正することにより、計算量を殆ど増やすことなしに、大幅に誤差を減らすことができた。同じグループに属するイオンにかかる電場をすべて同じとみなした先行研究の手法と比べると、グループの数を2倍～4倍に増やすのと同等の効果であり、相互作用の計算量を1/10程度に減らせている。

さらに、グループ分けを多段階に行い、距離が離れているグループに関しては相互作用をまとめて計算することで、正確性を損なうことなく、最も時間のかかる相互作用の計算量を約80%削減することが出来た。

今後の課題として、イオンの導入や、様々な装置の形状を再現するなど、より現実に近い条件でのシミュレーションを行い、実際の装置開発に役立てていきたい。

謝辞

指導教官として、石原盛男先生には、質量分析に関する知識や、数値計算に関する知識、様々なアイデアなど、多くのご指導をいただきました。また、豊田先生には、研究全般や、学校生活全般に渡りお世話になりました。青木さんには、数値計算に関する知識や、データの評価方法について、幅広く助言をいただきました。院生の中園真修さんには、質量分析に関する知識、研究室生活、データの解析方法などについて、幅広く助言して頂きました。質量分析グループのスタッフ、学生の皆様には、多くの助言やご助力や励みをいただきました。研究や、研究室生活を助けてくださった皆様に心からの感謝を申し上げます。

参考文献

- [1] M. Fujiwara, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 39, 213-223 (1991).
- [2] E. N. Nikolaev et al., Rapid Commun. Mass Spectrom, 21, 3527-3546 (2007).
- [3] D. W. Mithell et al., J. Am. Soc. Mass Spectrom, 10, 136-152 (1998).
- [4] J. Byrne et al., Proc. Phys. Soc, 86, 801-815 (1965).
- [5] L. Brillouin, Phys. Rev, 67, 260-266 (1945).
- [6] A. Okabe et al., patial Tessellation - Concepts and Applications of Voronoi Diagrams,
Second Edition, John Wiley and Sons, Chichester. (2000).
- [7] 河野照哉 宅間董 数値電界計算法 コロナ社 (1980)
- [8] D. L. Rempel et al., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 70, 163-184 (1986).
- [9] S. Guan et al., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 146/147, 261-296 (1995).
- [10] P.B. Grosshans et al., J. Chem. Phys, 94, 5341 (1991).
- [11] X. Xiang et al., J. Am. Soc. Mass Spectrom, 5, 238-249 (1994).
- [12] M. Fujiwara, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 48, 263-269 (2000).
- [13] A. J. Peurrung et al., Phys. Rev. E, 49, 4362-4368 (1994).
- [14] 村上大地 修士論文「イオン間クーロン相互作用を考慮した FT-ICR 質量分析装置内におけるイオン運動のシミュレーション」