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

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻

博士課程前期2年

質量分析グループ

村上大地

目次

1	はじめに	2
2	FT-ICR 質量分析計	4
2.1	FT-ICR 質量分析計の装置セル	4
2.2	FT-ICR 質量分析装置内でのイオンの運動...............	5
3	計算手法	9
3.1	軌道計算....................................	9
3.2	電場・磁場	12
3.3	イオン間クーロン相互作用...............................	13
3.4	イメージカレントの影響	18
3.5	励起	20
3.6	検出	22
3.7	サイクロトロン周波数	23
4	計算結果	25
4.1	計算条件....................................	25
4.2	計算結果確認	28
5	まとめ	48

1 はじめに

フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴 (Fourier transform ion cyclotron resonance, FT-ICR)質量分析計は,静電場及び静磁場を印可した装置セル内でサイクロトロン運動するイオンのサイクロトロン周波数を検出し質量分析を行う装置である.

FT-ICR 質量分析計で得られる質量スペクトルは,装置セル内のイオンの運動によって 生じる誘導電流を反映したものであり,FT-ICR 質量分析計では装置セル内におけるイオ ンの運動をできるだけ詳しく理解することが重要となる.装置セル内においてイオンは主 に次の3つの運動,磁場中でイオンが受けるローレンツ力によるサイクロトロン運動,磁 場と磁場方向への発散を防ぐ為に印可されたトラップ電場の不均一成分によるドリフトか ら生じるマグネトロン運動,トラップ電場による磁場方向の振動運動が重ね合わさった運 動をしていると考えられる.このような運動は,FT-ICR 装置セル内のトラップ電場を解 析的に或は数値的に求めることが出来ればシミュレーションを行うことが可能である[1].

しかしながら,実際のFT-ICR 装置セル内には 10³~10⁶ 個程度のイオンがトラップさ れており,装置セル内のイオンは,イオン間クーロン相互作用の影響や装置セルの電極に 誘導されるイメージカレントの影響を受けるため,より複雑な運動をしていると考えられ る.そのようなイオン群の運動を再現するには多粒子系でシミュレーションを行う必要が あるが,イオン間クーロン相互作用の影響を厳密に考慮したシミュレーションは粒子数 N に対してその計算量が N² のオーダーで増大するため,多数のイオン間相互作用を取り組 んだ計算を現実的な時間内で行うことは非常に困難であった.ところが,近年の計算機の 性能向上に伴い,Particle-In-Cell(PIC)と呼ばれる多体問題専用コードやツリー法を使用 したシミュレーションなど多粒子系のシミュレーション [9] [12] もいくつか報告されるよ うになった.PIC のシミュレーションモデルは,装置セル内の空間を有限個の立方体に分 割するグリッドを考え,セル内の様々な位置に分布する各イオンの電荷をグリッドの格子 点上に割り当て直し,グリッドの格子点の電荷によってもたらされる電場(空間電荷に依 る電場)をポアソン方程式を解くことによって求めるといったものだが,このポアソン方 程式を FFT で解くことにより,計算の高速化がはかられる.また,ツリー法では,あるイ オンが受けるイオン間相互作用の影響を計算する際,近くに存在するイオンからの影響は 厳密に,遠くにあるイオン群からの影響はひとまとめにして計算するといった具合に,イ オン間の距離に従って別々の計算法をとることで計算量の軽減を図っている.これらの計 算法を採用すれば,多粒子系のシミュレーションの実行時間を短縮することが出来る.し かし,100万個の粒子を想定したシミュレーションともなれば,それらの計算法を以て しても依然その計算量は莫大なものであり,計算を実用的な時間内で行うには専用計算機 が必要となり,特別な計算環境が不可欠であった.そこで,本研究では,通常のPCを用 いた比較的短時間での多粒子系のシミュレーションを実現するため,新しい計算手法を開 発した.

この計算手法を用いたシミュレーションを行い,得られた結果を過去に報告された理論, 実験結果,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コンピュータ言語 FORTRAN77 を用いた.

2 FT-ICR 質量分析計

FT-ICR 質量分析計では,イオンを三次元的に閉じ込めるために静磁場と静電場が組み 合わせて用いられる.

2.1 FT-ICR 質量分析計の装置セル

これまでに FT-ICR 質量分析計のセルとして様々な形状のセルが考案されているが [2], その基本的構成及び動作原理は共通しており,ここでは本研究のシミュレーションで想定 した立方体型セルについてのみ述べる.

FT-ICR 質量分析計の心臓部である装置セルは, Fig.1 で示すように6枚の電極から構



Fig. 1 FT-ICR 質量分析装置セル

成されており,向かい合う2枚の電極が対になり,イオンが磁場方向へ発散するのを防ぐ 為のトラップ電圧を印可するトラップ電極,トラップ中のイオンを励起する為の交流電圧 を印可する励起電極,セル中で運動するイオンがセル電極に誘導する電流の検出を行う検 出電極,とそれぞれが別々の役割を担っている. 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

磁場中を運動するイオンは,ローレンツ力を受ける.イオンの質量を*m*,電荷を*q*,磁 束密度を **B** = (0,0,*B*),イオンの速度を $v = (v_x, v_y, v_z)$ としたとき,磁場に垂直な *xy* 平面 上でのイオンの運動方程式は, $v_{xy} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$ とすると,

$$m\frac{dv_{xy}}{dt} = qv_{xy}B\tag{1}$$

である . *v_{xy}* が保存するとき,イオンは *xy* 平面上で半径 *r_c* のサイクロトロン運動を行うので (1) は,

$$\frac{mv_{xy}^2}{r_c} = qv_{xy}B\tag{2}$$

となる.また,サイクロトロン角振動数 ω_c は,

$$\omega_c = \frac{v_{xy}}{r_c} \tag{3}$$

であるから,(2),(3)より,

$$\omega_c = \frac{qB}{m} \tag{4}$$

である.

式(4)より,サイクロトロン周波数は,磁束密度が一定のとき,イオンの速度 v_{xy}には 依らず,質量電荷比 *m*/*z* のみに依存する.このような原理から,静磁場中を運動するイオ ンのサイクロトロン周波数を検出することにより,質量分析を行うことが出来る.

2.2.2 トラップ電場

磁場の向きに平行な方向ヘイオンが発散するのを防ぐため,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} が印可される.このとき,装置セル内に発生するポテン シャル $\Phi(x, y, z)$ は,ラプラス方程式

$$\nabla^2 \Phi(x, y, z) = 0 \tag{5}$$

を満たしており,近似的に次のような式で表すことが出来る[3].

$$\Phi(x, y, z) = V_{\text{trap}} \left(\gamma + \frac{\alpha}{2a^2} \left(2z^2 - x^2 - y^2 \right) \right)$$
(6)

ここで, a は装置セルのサイズ, γ , α は装置セルの形状に依る定数である(立方体セルの 場合, $\gamma = 0.33333$, $\alpha = 2.77373$).

電場 E は,

$$\boldsymbol{E} = -\nabla \Phi(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{z}) \tag{7}$$

であり,静磁場及び静電場中を通過するイオンの運動方程式は,

$$m\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = q\left(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}\right) \tag{8}$$

であるから,磁場の向きが z 軸と平行なとき,イオンの z 方向の運動方程式は,(6),(7), (8)より,

$$m\frac{d^2z}{dt^2} = -\frac{2qV_{\rm trap}\alpha}{a^2}z\tag{9}$$

である.

(9) 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る.さらに,
 方程式 (9) は,

$$z(t) = z_0 \cos\left(\omega_z t + \phi_z\right) \tag{10a}$$

$$\omega_z = \sqrt{\frac{2qV_{\rm trap}\alpha}{ma^2}} \tag{10b}$$

と解け (z_0 , ϕ_z は初期定数), これより, イオンは, z 軸方向に角振動数 ω_z で振動運動することがわかる.

また,このときのイオンの *x-y* 平面における運動については,複素平面上で議論すると 見通しがよく [4], *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, (6), (7), (8) より,

$$m\frac{dv}{dt} = \frac{qV_{\rm trap}\alpha}{a^2}r + iqvB \tag{11}$$

と書け, (4), (10b) を用いて (11) を解くと,

$$r(t) = R_c e^{-i\omega_+ t} + R_m e^{-i\omega_- t}$$
(12a)

$$\omega_{+} = \frac{\omega_{c}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\omega_{c}}{2}\right)^{2} - \frac{\omega_{z}^{2}}{2}}$$
(12b)

$$\omega_{-} = \frac{\omega_c}{2} - \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}}$$
(12c)

が求まる (R_c , R_m は初期定数).

式 (12a)の右辺第一項は半径 R_c ,角振動数 ω_+ の回転運動(サイクロトロン運動)を,右 辺第二項は半径 R_m ,角振動数 ω_- の回転運動(マグネトロン運動)を表していて,これよ り,イオンは, *x*-y 平面上において,Fig.2 に示すような二つの回転運動が重なった運動を することがわかる.



Fig. 2 *x-y* 平面におけるイオンの運動

2.2.3 空間電荷

通常,装置セル内には複数のイオンが存在している.このため,装置セル内でイオン は,静電場及び静磁場の影響に加えて,装置セル内に存在する自身以外のイオンとのクー ロン相互作用の影響を受けて運動する.さらに,装置セル内をイオンが運動すると,装置 セル電極にはイメージカレントが誘導されるので,セル内のイオンは運動中に,このイ メージカレントの影響も受けることになる.

装置セル中に N 個のイオンが存在するような多粒子系を考えるとき,それぞれのイオンの位置を x_1, x_2, \cdots, x_N ,電荷を q_1, q_2, \cdots, 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,

$$\boldsymbol{F}_{c}^{i} = \frac{q_{i}}{4\pi\epsilon_{0}} \sum_{j\neq i}^{N} \frac{q_{j}\left(\boldsymbol{x}_{i} - \boldsymbol{x}_{j}\right)}{\left|\boldsymbol{x}_{i} - \boldsymbol{x}_{j}\right|^{3}}$$
(13)

である.

また,このときセル内のイオンはイメージカレントの影響も受けるが,これは,セル内の イオン群がセル電極面につくるポテンシャルを打ち消すように装置セル電極面に分布した 電荷からの影響なので,セル電極面上の点 x_{plate} における電荷密度を $ho(x_{plate})$ 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^i は,

$$F_i^i = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbf{x}_{\text{plate}}} \rho(\mathbf{x}) \frac{(\mathbf{x}_i - \mathbf{x})}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}|^3} d\mathbf{x}$$
(14)

である.

これより, i 番目のイオンの運動方程式は, (8), (13), (14) より,

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = q_i \left(\mathbf{E} + \mathbf{v}_i \times \mathbf{B} \right) + \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j\neq i}^N \frac{q_j \left(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j \right)}{\left| \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j \right|^3} + \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbf{x}_{\text{plate}}} \rho(\mathbf{x}) \frac{(\mathbf{x}_i - \mathbf{x})}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}|^3} d\mathbf{x} \quad (15)$$

である.

イオン間クーロン相互作用など,空間電荷の影響を考慮したときのイオンの運動は, (15)を解けば知ることができるが,このような多粒子系の運動方程式を解析的に解くこと は一般的に不可能である.よって,装置セル内に存在する多数からなるイオン群の挙動を 知るには,多粒子系の数値シミュレーションを行うことが必要である.

3 計算手法

イオン間クーロン相互作用のような粒子間相互作用を含んだ多粒子系の問題は,計算で 扱う全ての粒子について他の粒子間との相互作用を計算し,各粒子の運動方程式の数値積 分を行うことでシミュレーションすることが出来る.しかし,このような粒子間相互作用 を含んだ計算は,計算で扱う粒子数 N に対してその計算量が N²のオーダーで増大してし まい,扱う粒子数が大きくなると,一般的な PC を用いて現実的な時間でシミュレーショ ンを行うことが非常に困難となる.そこで,この問題を解決する為,本研究では,イオン 間クーロン相互作用を含む空間電荷の影響及び軌道計算を近似的に計算する独自のアルゴ リズムを開発した.ここでは,空間電荷効果の近似計算をはじめ,本シミュレーションで 必要な計算についてその手法を述べる.

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,静磁場及び静電場の影響を主要 項として,イオン間クーロン相互作用やイメージカレントからの作用など空間電荷の影響 を摂動項として扱う.

空間電荷の影響を考慮しないときの FT-ICR 装置セル内におけるイオンの運動方程式を ここに改めて書くと,

$$m\frac{d^2\boldsymbol{x}}{dt^2} = q\left(\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{x}) + \frac{d\boldsymbol{x}}{dt} \times \boldsymbol{B}\right)$$
(16)

である.

また,空間電荷を考慮したときの FT-ICR 装置セル内におけるイオンの運動方程式は,空間電荷の影響によるイオンの運動の変位を x_{δ} ,空間電荷の影響の項を $F_c = qE_c$, $F_i = qE_i$ とすると,(15)より,

$$m\frac{d^{2}\left(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{x}_{\delta}\right)}{dt^{2}} = q\left(\boldsymbol{E}_{0}\left(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{x}_{\delta}\right) + \frac{d\left(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{x}_{\delta}\right)}{dt} \times \boldsymbol{B} + \boldsymbol{E}_{c}\left(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{x}_{\delta}\right) + \boldsymbol{E}_{i}\left(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{x}_{\delta}\right)\right)$$
(17)

である.

 $|x| \gg |x_{\delta}|$ のとき, (17)を展開すると,

$$m\frac{d^{2}\boldsymbol{x}}{dt^{2}} + m\frac{d^{2}\boldsymbol{x}_{\delta}}{dt^{2}} = q\left(\boldsymbol{E}_{0}\left(\boldsymbol{x}\right) + \left(\boldsymbol{x}_{\delta}\cdot\boldsymbol{\nabla}\right)\boldsymbol{E}_{0}(\boldsymbol{x}) + \frac{d\boldsymbol{x}}{dt}\times\boldsymbol{B} + \frac{d\boldsymbol{x}_{\delta}}{dt}\times\boldsymbol{B} + \boldsymbol{E}_{c}\left(\boldsymbol{x}\right) + \left(\boldsymbol{x}_{\delta}\cdot\boldsymbol{\nabla}\right)\boldsymbol{E}_{c}(\boldsymbol{x}) + \boldsymbol{E}_{i}\left(\boldsymbol{x}\right) + \left(\boldsymbol{x}_{\delta}\cdot\boldsymbol{\nabla}\right)\boldsymbol{E}_{i}(\boldsymbol{x})\right)$$
(18)

であるので, $E_s(x) = E_c(x) + E_i(x)$ とすると, (16), (18)より,

$$m\frac{d^2\boldsymbol{x}_{\delta}}{dt^2} = q\left(\boldsymbol{E}_s\left(\boldsymbol{x}\right) + \frac{d\boldsymbol{x}_{\delta}}{dt} \times \boldsymbol{B} + \left(\boldsymbol{x}_{\delta} \cdot \boldsymbol{\nabla}\right) \left(\boldsymbol{E}\left(\boldsymbol{x}\right) + \boldsymbol{E}_s\left(\boldsymbol{x}\right)\right)\right)$$
(19)

である.(19)は,空間電荷の影響によるイオン軌道の変位についての運動方程式である.

これより,本シミュレーションでは,イオンの軌道計算を大きく二段階の行程に分けて 行うことにする.つまりこれは,空間電荷の影響を考えない場合のイオン軌道を計算した 後,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軌道を修正してやるというも のであり,空間電荷の影響による変位の計算は,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,位置の変位を計算するという手順を追うことにする.この計算を1回行うことで, $t = t_a$ のイオンの位置と速度から, $t = t_{a+1}$ のイオンの位置と速度を求めることが出来る. 但し,数値計算を行う際に定める時間の刻み幅をhとすると,

$$t_{a+1} - t_a = h \tag{20}$$

である.

また,この計算法において,空間電荷の影響による位置変位 x_{δ} 及び速度変位 v_{δ} は,空間 電荷の影響によって軌道計算1ステップの間に生じる変位であるので, $t = t_a$ では常に,

$$\mathbf{x}_{\boldsymbol{\delta}} = \mathbf{v}_{\boldsymbol{\delta}} = 0 \tag{21}$$

である.

以上を踏まえて,本シミュレーションにおけるイオンの軌道計算の具体的な手順を Fig.3 に従って述べる.

- 1. *E_s*(*x*₀)を計算する(電場計算については後に詳しく述べる).
- 各イオンについて,運動方程式(16)を,4次のルンゲ・クッタ法を用いて解き,イオンの変位の主要項を計算する.
- 3. *E*_s(*x*'₁) を計算する.
- 4. 各イオンについて,暫定的に,イオンの位置変位の摂動項 x'_δ を台形法を用いて計算する.
 - (19)の右辺から摂動変位に関わる項を省くと,

$$m\frac{d^2\boldsymbol{x}_{\delta}}{dt^2} = q\boldsymbol{E}_s \tag{22}$$

であり,時間の刻み幅を h とすると,

$$\boldsymbol{x}_{\delta}' = \frac{q}{2m} \left(\frac{\boldsymbol{E}_{s}(\boldsymbol{x}_{0}) + \boldsymbol{E}_{s}(\boldsymbol{x}_{1}')}{2} \right) h^{2}$$
(23)

である.

- 5. $E_s(x'_1 + x'_{\delta})$ 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''_{δ} を台形法を用いて計算する.
 - (19)の右辺から速度の摂動変位に関わる項を省くと,

$$m\frac{d^2\boldsymbol{x}_{\delta}}{dt^2} = q\left(\boldsymbol{E}_s + (\boldsymbol{x}_{\delta} \cdot \boldsymbol{\nabla})\left(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{E}_s\right)\right)$$
(24)

であり、これより、

$$\frac{d\boldsymbol{x}_{\delta}}{dt} = \frac{q}{m} \left(\boldsymbol{E}_{s} + (\boldsymbol{x}_{\delta} \cdot \boldsymbol{\nabla}) \left(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{E}_{s} \right) \right) h \tag{25}$$

となるが,(25)をもう一度(19)に代入し時間積分を行うと,

$$\boldsymbol{v}_{\delta}^{\prime\prime} = \frac{q}{m} \left(\boldsymbol{E}_{s} + \frac{qh}{2m} \left(\boldsymbol{E}_{s} + \left(\boldsymbol{x}_{\delta}^{\prime} \cdot \boldsymbol{\nabla} \right) \left(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{E}_{s} \right) \right) \times \boldsymbol{B} + \left(\boldsymbol{x}_{\delta}^{\prime} \cdot \boldsymbol{\nabla} \right) \left(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{E}_{s} \right) \right) h \qquad (26)$$

となる.ただし, $E=rac{E(x_0)+E(x_1'+x_\delta')}{2}$, $E_s=rac{E_s(x_0)+E_s(x_1'+x_\delta')}{2}$ である.

7. 各イオンについて,イオンの位置変位の摂動項 $x_{\delta}^{\prime\prime}$ を台形法を用いて計算し直す.

(26) で求めた $\textit{v}_{\delta}^{\prime\prime}$ を (19) に入れ直し , 時間積分を行うと ,

$$\boldsymbol{x}_{\delta}^{\prime\prime} = \frac{q}{2m} \left(\boldsymbol{E}_{s} + \frac{\boldsymbol{v}_{\delta}^{\prime\prime} \times \boldsymbol{B}}{2} + \left(\boldsymbol{x}_{\delta}^{\prime} \cdot \boldsymbol{\nabla} \right) \left(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{E}_{s} \right) \right) h^{2}$$
(27)



となる.ただし, $E = \frac{E(x_0) + E(x_1' + x_\delta')}{2}$, $E_s = \frac{E_s(x_0) + E_s(x_1' + x_\delta')}{2}$ として計算する.

Fig. 3 軌道計算の手順

このようにイオンの軌道を主要項と摂動項に分けて計算することのメリットとして,計 算量の軽減を上げることが出来る.4次のルンゲ・クッタ法を用いる場合,1ステップ時 間を進めるのに,計算量の多いイオン間クーロン相互作用などの空間電荷の影響を4回づ つ計算する必要がある.しかし,この空間電荷の項を分離し計算することで,その計算回 数を半分に減らすことが出来る.

3.2 電場・磁場

電場及び磁場中の荷電粒子の運動方程式 (16) を解くには,粒子の位置 x での電場 E(x), 磁場 B(x) を知る必要がある.

3.2.1 電場

FT-ICR 質量分析装置セル内の電場 $E_0(x)$ は,イオン閉じ込め用にトラップ電極に印可した直流電圧によるトラップ電場 $E_{trap}(x)$ と,イオン励起時に励起電極に印可した交流電圧による励起電場 $E_{exite}(x)$ の重ね合わせである.

$$\boldsymbol{E}_{0}(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{E}_{\text{trap}}(\boldsymbol{x}) + \boldsymbol{E}_{\text{exite}}(\boldsymbol{x})$$
(28)

トラップ電場 $E_{trap}(x)$ は,解析的にその値が求まる場合を除いて,数値的に計算する必要がある.しかし,2.2.2 で述べたように,トラップ電極に電圧 V_{trap} を印可したとき装置 セル内に発生するポテンシャル $\Phi_{trap}(x)$ は,その解析的な近似解が求められている.一辺 3cm の立方体セルに 1V のトラップ電圧を印可したとき(励起電極,検出電極は接地)の 装置セル内のポテンシャル分布を近似解(6)を用いて計算した結果を Fig.4 (i,ii) に示す. さらに,石原が開発した電場計算プログラム「ELECTRA」[5]を用いて計算した結果も並 べて Fig.4 (iii,iv) に示す.

Fig.4 から,近似解(6)は,セル電極近辺での多少の誤差はあるものの,セル中心付近で は精度よくポテンシャルの値を与えていると思われる.これより,本シミュレーションで は近似解(6)を利用し *E*_{trap}(*x*)を求めることにする.

よって , $E_{\text{trap}}(x)$ は , (6) , (7) より ,

$$\boldsymbol{E}_{\text{trap}}(x, y, z) = \left(\frac{\alpha V_{\text{trap}}}{a^2} x, \frac{\alpha V_{\text{trap}}}{a^2} y, -\frac{2\alpha V_{\text{trap}}}{a^2} z\right)$$
(29)

である.

励起電場 E_{exite}(x) については, 3.5 で詳しく述べる.

3.2.2 磁場

磁場は,装置セル内において一様に,

$$B(x, y, z) = (0, 0, B)$$
(30)

として計算を行う.

3.3 イオン間クーロン相互作用

N 個のイオンからなるイオン群中に存在する任意のイオンが他のイオンとのクーロン 相互作用で受ける力は,(13)を計算すれば求めることが出来きる.多粒子系のシミュレー ションを行う場合は,この粒子間相互作用の計算を全粒子について行えばよいが,この ような計算は,N が増加するとその計算量が N²で増加してしまう.そこで本シミュレー ションでは,計算量を軽減するため,イオン間クーロン相互作用の計算を,遠くのイオン



Fig. 4 トラップ電圧のみ印可時の装置セル内ポテンシャル (a = 0.03m, $V_{trap} = 1$ V)

群からの影響は大きくまとめて,近くのイオン群からの影響は小さくまとめて近似的に考慮するといった手法で行う.似た手法にツリー法があるが,本研究で開発した計算法はツリー法よりも計算が単純であり,計算量を少なくすることが出来る.ここでは,その手法について具体的な手順を述べる.

1. 全粒子を階層的にグループ分けする

全粒子を, np 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 (Fig.5).

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,最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とする.さらに,同じ手順に従って,各親グループの中 でその親グループに所属する粒子をn_c個の子グループにグループ分けする.この とき各グループの境界線で構成された多角形の集合は,ボロノイ図と呼ばれる[6].

グループ分けの結果,全粒子は, $n_p n_c$ 個のグループにグループ分けされることに なり,*i*番目の親グループにG_i,その中の*j*番目の子グループに $g_{i,j}$ とラベルを付 けすることにする($1 \le i \le n_p$, $1 \le j \le n_c$).





Fig. 5 粒子のグループ分け(実線:親グ ループ,点線:子グループ)

Fig.6 実際のグループ分けの結果(3つの グループをピックアップし着色)

2. 各グループの電荷重心と合計電荷量及び合計質量を計算する

全ての子グループについて,その子グループの電荷重心 $x_c(g_{i,j})$,総電荷量 $q_s(g_{i,j})$ をそれぞれ計算する.さらに,各親グループの電荷重心 $X_c(G_i)$,総電荷量 $Q_s(G_i)$ も計算する.このとき当然,

$$Q_s(\mathbf{G}_i) = \sum_j q_s(\mathbf{g}_{i,j}) \tag{31}$$

$$\boldsymbol{X}_{c}(\mathbf{G}_{i}) = \frac{1}{\boldsymbol{Q}_{s}(\mathbf{G}_{i})} \sum_{j} \boldsymbol{q}_{s}(\mathbf{g}_{i,j}) \boldsymbol{x}_{c}(\mathbf{g}_{i,j})$$
(32)

である.

3. クーロン相互作用を計算する

クーロン相互作用の計算を,粒子単位では行わず,グループ単位で行う.

i番目の親グループ G_i の中の j番目の子グループ $g_{i,j}$ に所属する電荷 qを持つイオンが他のイオンとのクーロン相互作用で受ける力を計算する場合を考える.まず,グループ G_i の電荷重心 $X_c(G_i)$ とグループ G_i 以外の親グループ G_j の電荷重心 $X_c(G_i)$ がある適当な実数 d_{ik} に対して,

$$\left| X_c(\mathbf{G}_i) - X_c(\mathbf{G}_k) \right| \ge d_{ik} \tag{33}$$

が成り立つような,遠くの位置に存在する親グループに所属するイオンらとの相互 作用で受ける力 $F_{\rm far}$ は,

$$F_{\text{far}} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_s(G_k)}{|X_c(G_i) - X_c(G_k)|^3} (X_c(G_i) - X_c(G_k))$$
(34)

と,親グループ単位で計算する.

また,親グループ間の距離が,

$$\left| \boldsymbol{X}_{c}(\mathbf{G}_{i}) - \boldsymbol{X}_{c}(\mathbf{G}_{k}) \right| < d_{ik}$$
(35)

となるような,近くに存在する親グループに所属するイオンらとの相互作用で受ける力 F_{near} は,

$$\boldsymbol{F}_{\text{near}} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l}^{n_c} \frac{q_s(\mathbf{g}_{k,l})}{\left| \boldsymbol{x}_c(\mathbf{g}_{i,j}) - \boldsymbol{x}_c(\mathbf{g}_{k,l}) \right|^3} (\boldsymbol{x}_c(\mathbf{g}_{i,j}) - \boldsymbol{x}_c(\mathbf{g}_{k,l}))$$
(36)

と,子グループ単位で計算する.

そして,自身が所属する親グループ G_i 中の,他の子グループ $g_{i,k}$ に所属するイオンらとの相互作用で受ける力 F_{next} は,

$$F_{\text{next}} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l\neq j}^{n_c} \frac{q_s(\mathbf{g}_{i,l})}{\left| \mathbf{x}_c(\mathbf{g}_{i,j}) - \mathbf{x}_c(\mathbf{g}_{i,l}) \right|^3} (\mathbf{x}_c(\mathbf{g}_{i,j}) - \mathbf{x}_c(\mathbf{g}_{i,l}))$$
(37)

と計算する.

ここで, d_{ik} は各グループ間で異なる値をとり,グループ G_i 内の全イオンが丁度収まるような直方体と同じ体積を持った球の半径を r_i とし,

$$d_{ik} = r_i + r_k \tag{38}$$

で各グループ間ごとに定義する.

以上より,子グループ $g_{i,j}$ に所属するイオンが他イオンとのクーロン相互作用で受ける力の総和 $F(g_{i,j})$ は,

$$\boldsymbol{F}(\mathbf{g}_{i,j}) = \sum \boldsymbol{F}_{\text{far}} + \sum \boldsymbol{F}_{\text{near}} + \boldsymbol{F}_{\text{next}}$$
(39)

となり,子グループ $g_{i,j}$ に所属する全てのイオンは,皆等しく,他のイオンからの クーロン力 $F(g_{i,j})$ を受ながら運動すると考えた.グループ数 n_p , n_c については, 4.1.1 で詳しく述べる.

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.

理論上,この方法を用いたクーロン相互作用の計算は,粒子数Nに対してその計算量が (n_p + n_c)Nのオーダーに留まるため,多粒子系シミュレーションの高速化を達成すること が出来る.

17

3.4 イメージカレントの影響

装置セル内でイオンが運動すると,セル電極にイメージカレントが誘導される.このと き運動中のイオンが受けるイメージカレントの影響は,(14)で求めることが出来るが,セ ル電極面 xplate における電荷密度 $\rho(x_{plate})$ を知ることは一般に困難である.そこで,運動 中のイオンが受けるイメージカレントの影響をシミュレーションに組み込むため,セル電 極面における連続的な電荷分布を,Fig.7 に示すとおり,セル電極の外側に有限個の仮想 電荷(イメージチャージ)を配置することで近似する(代用電荷法).それぞれの仮想電 荷の位置は固定で,電荷量は,装置セル内に存在するイオンが各セル電極の位置に作り出 すポテンシャルを丁度打ち消すように与え,この仮想電荷が装置セル内のイオンにクーロ ン相互作用で与える影響をイメージカレントの影響として計算する.

装置セル内に N 個のイオンが存在するとき,これらのイオンが位置 x に作り出すポテンシャルの合計 $V_{\text{ions}}(x)$ は,各イオンの位置を $x_1, x_2 \cdots, x_N$,電荷を $q_1, q_2 \cdots, q_N$ とすると,

$$V_{\text{ions}}(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k}^{N} \frac{q_k}{|\boldsymbol{x}_k - \boldsymbol{x}|}$$
(40)

である.

同様に,セル外側に配置した n_i 個の仮想電荷が位置 x に作り出すポテンシャルの合計 $V_{\text{image}}(x)$ は,各仮想電荷の位置を $r_1, r_2 \cdots, r_{n_i}$,電荷を $c_1, c_2 \cdots, c_{n_i}$ とすると,

$$V_{\text{image}}(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k}^{n_i} \frac{c_k}{|\boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{x}|}$$
(41)

である.

今, 各セル電極上の任意の位置 x_{plate} において,

$$0 = V_{\text{ions}}(\boldsymbol{x}_{\text{plate}}) + V_{\text{image}}(\boldsymbol{x}_{\text{plate}})$$
(42)

となるように仮想電荷の電荷 $c_1, c_2 \cdots, c_{n_i}$ を与えたい.

x_{plate} を仮想電荷の近くで n_i 点選んでやれば, (40), (41), (42) より,

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \begin{pmatrix} \frac{1}{|\mathbf{r}_1-\boldsymbol{\gamma}_1|} & \cdots & \frac{1}{|\mathbf{r}_{n_i}-\boldsymbol{\gamma}_1|} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{|\mathbf{r}_1-\boldsymbol{\gamma}_{n_i}|} & \cdots & \frac{1}{|\mathbf{r}_{n_i}-\boldsymbol{\gamma}_{n_i}|} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_{n_i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{\text{ions}}(\boldsymbol{\gamma}_1) \\ \vdots \\ V_{\text{ions}}(\boldsymbol{\gamma}_{n_i}) \end{pmatrix}$$
(43)

となるので,この $c_1, c_2 \cdots, c_{n_i}$ についての連立方程式を解けば,仮想電荷の電荷量 $c_1, c_2 \cdots, c_{n_i}$ を決定することが出来る.

このように決定した仮想電荷の影響については,イオン間クーロン相互作用を計算す



Fig.7 仮想電荷の配置

る際に 3.3 で定義した,親グループ単位で考慮する.

親グループ G_i に所属するイオンが仮想電荷とのクーロン相互作用で受ける力 F_i は,親グ ループ G_i に所属するイオン群の電荷重心を $X_c(G_i)$,総電荷を $Q_s(G_i)$ とすると,

$$\boldsymbol{F}_{i} = \frac{1}{4\pi\epsilon_{0}} \sum_{k}^{n_{i}} \frac{c_{k} Q_{s}(\mathbf{G}_{i})}{|\boldsymbol{r}_{k} - \boldsymbol{X}_{c}(\mathbf{G}_{i})|}$$
(44)

である.

これより,親グループ G_i に所属する全イオンは,皆等しく,イメージカレントの影響と してクーロン力 F_i を受ける.また,実際のシミュレーションでは,装置セル内部を n_{cell}^3 個の立方体に分割し,そのある立方体の中心に素電荷が唯一存在するときに与えるイメー ジチャージの電荷量を,全ての立方体について,あらかじめ計算しておき,軌道計算中は これを参照することでイメージカレントの影響で受ける力を決定する.Fig.8a は,装置セ ル中心部で,10⁶ 個のイオンが,半径 1mm,長さ 2cm の円柱状に分布しているときのイ オン群が電極面につくるポテンシャルの分布であり,この電極面におけるポテンシャルが ゼロになるよう仮想電荷 ($n_i = 216$)の電荷量をを計算,配置したときのポテンシャル分 布が Fig.8b である.

代用電荷法を用いる場合,配置する仮想電荷と電極間の距離 d と仮想電荷間の距離 l は 適当にバランスさせる必要がある [7]. d と l の比を,

$$f_d = \frac{d}{l} \tag{45}$$

とすると, f_d の最適値は配置によって異なるが,一般に $0.2 \sim 1.5$ の範囲とされている.本 シミュレーションでは, $f_d = \sqrt{2}$ とした.また,配置する仮想電荷の数については, 4.1.1 で詳しく述べる.

3.5 励起

励起電極にイオン群の運動に合った交流電圧を印可することで,装置セル内でバラバラ に運動しているイオン群のサイクロトロン運動の位相を揃え,サイクロトロン半径を大き くすることができる.

励起電極に,周波数 f_e ,振幅 V_e の交流電圧 $V_{exite}(t)$,

$$V_{\text{exite}}(t) = V_{\text{e}} \sin(2\pi f_{\text{e}} t) \tag{46}$$

を印可したときのセル内のポテンシャル $\Phi_{\text{exite}}(x, y, z)$ は,トラップ電圧の場合と同様に詳しく調べられており,次の近似式から求めることが出来る [2] [8].

$$\Phi_{\text{exite}}(x, y, z) = V_{\text{exite}}(t) \left(\frac{\beta_1 x}{a} + \frac{\beta_2 x}{a^3} \left(\frac{2}{3} x^2 - y^2 - z^2 \right) \right)$$
(47)

ここで, a は装置セルのサイズ, β_1 , β_2 は装置セルの形状に依る定数である(立方体セルの場合, $\beta_1 = 0.72167$, $\beta_2 = 2.36615$).

しかし,励起期間中に励起電場からイオン群が受ける力は,励起後のイオン群の挙動に大



Fig. 8 電極面におけるポテンシャル分布

きな影響を与えることが知られており [9], シミュレーションでは出来る限り正確に装置 セル内の電場勾配を与え,計算することが望まれる.

そこで,本シミュレーションでは,3.4 で述べた仮想電荷を使ったポテンシャル計算法 を用いて,(47)から求められるポテンシャルの値を補正し,より現実のセル内のポテン シャル値に近い値を計算に利用する.仮想電荷の電荷量は,各電極面において,(47)から 計算されるポテンシャルと仮想電荷によるポテンシャルの和が,電極にかけられた電圧値 (励起電極面では V_e ,それ以外の電極面ではゼロ)になるよう計算する. $V_e = 1$ Vの電圧 が励起電極に印可された際のポテンシャルを,150個の仮想電荷を配置し補正した結果 を,(47)から求めた結果,電場計算プログラム「ELECTRA」を用いて計算した結果と共 に Fig.9 に示す.また,補正の為に配置する仮想電荷の数については,4.1.1 で詳しく述 べる.



Fig. 9 励起電圧のみ印可時の装置セル内ポテンシャル (a = 0.03m, $V_e = 1$ V)

3.6 検出

装置セル内でイオンが運動すると、セル電極にイメージカレントが誘導される.FT-ICR 質量分析計では、検出電極に流れるこのイメージカレントを検出し、ICR 信号とする. 本シミュレーションでは、reciprocity principle [10] に従って検出電極回路に誘導される ICR 信号を計算する.この reciprocity principle 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)電極に 印可する電圧値 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」

$$\frac{Q_{\text{induced}}}{q} = -\frac{\Phi_0(\mathbf{x})}{V_0} \tag{48}$$

というものである.

また, 電流 i(t) は,

$$i(t) = \frac{\partial Q}{\partial t} \tag{49}$$

であるので,(7),(48),(49)より,

$$\dot{i}(t) = q \frac{\dot{\boldsymbol{x}} \cdot \boldsymbol{E}(\boldsymbol{x}, t)}{V_0}$$
(50)

である.

これより、(50)を用い、セル内に存在する全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.その際,装置セル内の電場 E(x,t)は,適当な境界条件を与えることに よりフーリエ級数の形で導出される立方体セル内のポテンシャル $\Phi_0(x,y,z)$, [11]

$$\Phi_0(x, y, z) = \frac{16}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\cos\left[\frac{\pi(2n+1)z}{a}\right] \cos\left[\frac{\pi(2m+1)x}{a}\right] \sinh\left[\frac{\pi(y-a/2)\sqrt{(2n+1)^2+(2m+1)^2}}{a}\right]}{(2n+1)(2m+1)\sinh\left[\pi\sqrt{(2n+1)^2+(2m+1)^2}\right]}$$
(51)

を用いて計算する (本シミュレーションでは, $n \leq 2, m \leq 2$ で計算した).

3.7 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 とれない為、ICR 信号をフーリエ変換した周波数スペクトルは、分解能が低いものとな る.これらを用いてサイクロトロン周波数についての詳しい議論を行うことは難しので、 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ことにする. 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合わせで 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、

$$r_c = \sqrt{x_c^2 + y_c^2} \tag{52}$$

と書いたときの x_c , y_c は, サイクロトロン各振動数 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,

$$x_c \cong \frac{-v_y}{\omega_c} \tag{53}$$

$$y_c \cong \frac{+v_x}{\omega_c} \tag{54}$$

と近似的に書くことができる[12].

(53), (54) を,シミュレーションで扱う全てのイオンについて計算し,m/zごとに平均値 X_c , Y_c をとる.これより,イオン群が行うサイクロトロン運動の位相 ϕ_c は,

$$\phi_c = \tan^{-1} \left(\frac{Y_c}{X_c} \right) \tag{55}$$

であり,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.このとき描かれるのこぎり波の傾きがサイクロトロン周波数となる.

4 計算結果

4.1 計算条件

3 で述べた計算手法に乗っ取って実際に幾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.

次の条件は,以下のシミュレーションですべて共通である.

装置セル形状 : 一辺 3cm の立方体セル(a = 0.03m)
 トラップ電圧(V_{trap}) : 1V
 磁束密度(B) : 1T

4.1.1 仮想電荷の個数の決定

まず,3.4 で述べた,イメージカレントの影響を考慮する為に電極の外側に配置する仮 想電荷の数 n_i について検討する.

装置セル内のイオン群が電極面上につくるポテンシャルを打ち消すよう仮想電荷を配置す るとき,配置する仮想電荷の数 n_i を多くとれば計算精度はよくなる.しかし, n_i が大き くなるとそれに伴い計算量が大きくなってしまう.そこで,最適な仮想電荷の数を決定す るため,配置する仮想電荷の数を変え計算を行い,その結果を比較した.

装置セル中心部で半径 1mm,長さ 20mmの円柱状に電荷 q = 1のイオンが 10⁶ 個分布 している状態を想定し,このとき,このイオン群がセル電極面につくるポテンシャルを打 ち消すよう配置する仮想電荷の数を $n_i = 0,96,150,216,384,600$ と変化させ,それぞれに ついて,イオン群と仮想電荷が電極面につくるポテンシャルの和を計算した.

Fig.10 に結果を示す. $n_i = 0$ は,イオン群が電極面につくるポテンシャルの分布で あり, n_i が150以上の場合では,いづれも電極面のポテンシャル分布に大きな違いはな く,よくイオン群の影響を打ち消しているように思える.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,イメージカレント用の仮想電荷の配置数を $n_i = 216$ とした.



Fig. 10 電極面におけるポテンシャル分布

次に,励起電圧によるポテンシャル補正用の仮想電荷の数について検討する.励起電極 に電圧 $V_e = 1$ Vを印可した場合(他の電極は接地),近似式(47)から求められる電極面で のポテンシャルが,今想定している電極の電圧値に一致するよう配置する仮想電荷の数を $n_i = 0,54,150,294,486$ と変化させ,それぞれについて,近似式(47)で与えられるz = 0平面でのポテンシャルの値を仮想電荷を用いて補正した.

結果を,電場計算プログラム「ELECTRA」を用いて計算したポテンシャル分布ととも に,Fig.11 に示す. $n_i = 0$ は近似式(47)のみで与えられるポテンシャル分布であり, n_i が 54 以上のいずれの場合も,z = 0平面のポテンシャル分布は「ELECTRA」を用いて計算 した結果によく一致しており,近似式(47)で得られる値をうまく補正出来ていると思わ れる.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,励起電 圧によるポテンシャル補正用仮想電荷の配置数を *n_i* = 150 とした.



Fig. 11 励起電圧印可時の装置内ポテンシャル(z=0平面)

4.1.2 時間刻み幅の決定

軌道計算は,時間刻み幅 h 秒ごとに計算され, h を小さくとれば計算精度は良くなるが 計算時間は長くなり, h を大きくとれば計算精度は悪くなるが計算時間は短くなる.そこ で,イオン挙動確認とともに,最適な軌道計算の時間幅 h を決定するため, h を 10ns か ら 400ns まで変えてイオン群の挙動の違いを調べた.

m/z=100.0(=1000.0/10.0)のイオン 5000個と,m/z=100.3(=1003.0/10.0)のイオン 5000 個の合計 $N = 10^4$ のイオンに,装置セル中心部で半径 1mm,長さ 10mmのz方向に長い 円柱状で分布するような初期位置,Maxwell-Boltzmann分布に従い室温程度の初速度を与 え, $t = 20\mu$ sから $t = 100\mu$ sまでの励起期間中,振幅 $V_e = 5$ V,周波数 $f_e = 153331$ Hzの 交流電圧を励起電極に印可するとしイオン群を励起させ,実時間で 4.2ms 間のイオン群の 挙動をhを変えてシミュレートした.なお,グループ数は, $n_p = 256, n_c = 4$ とした.

装置セル中心部 2cm 四方 (*x-y* 平面)でのイオン群の挙動を Fig.12 に,イオン群の運動 エネルギーの変化を Fig.13 に,検出されるであろう ICR 信号を Fig.14 にそれぞれ示す. 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 6.5μ s であり,刻み 幅がおよそ $T_{100}/16$ となる h = 400ns 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.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.

4.1.3 グループ数の決定

イオン群を分割するグループの数 n_p , n_c が大きくなると計算精度は良くなるが計算量 は大きくなり,小さくすると計算精度は悪くなるが計算量は小さくなる.ここでは,最適 と思われるグループ数 n_p , n_c を決定するため,グループ数を変えシミュレーションを行 い,イオン群の挙動の違いを調べた.

シミュレーションにおける諸条件は 4.1.2 でのシミュレーションと同様で, グループ数 n_p のみを変えて計算した.

装置セル中心部 2cm 四方 (*x-y* 平面) でのイオン群の挙動を Fig.15 に,イオン群の運動エネルギーの変化を Fig.16 に,検出されるであろう ICR 信号を Fig.17 に,サイクロトロン周波数の違いを Fig.18 にそれぞれ示す. n_p が 128 以下の場合ではイオン群の挙動に違いが見られが, n_p が 196 以上の場合では大きな違いは見られないように思える.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,グループ数を $n_p = 256$, $n_c = 4$ とした.

4.2 計算結果確認

以上から計算手法が妥当なものであると判断し,イオン群の挙動シミュレーションを 行った.



Fig. 12 イオン群の挙動(x-y平面)の比較



Fig. 13 イオン群が持つ運動エネルギーの変化の比較

4.2.1 計算時間

本研究で開発した計算手法を用いたシミュレーション(近似計算)と,クーロン相互作 用を式(13)に基づいて厳密に計算するシミュレーション(厳密計算)とで,シミュレー ションにかかった時間の比較を行った.尚,コンパイラは Absoft Pro fortran v9.2 を使用 し,Xserve G5(Dual 2.3GHz PowerPC G5)で計算を行った.

時間刻み 10000 ステップ分のシミュレーションを, 粒子数を変え, 近似計算, 厳密計算



Fig. 14 ICR 信号の比較

それぞれを用いて行ったとき計算にかかった時間を Fig.19 にプロットした.Fig.19 より, 厳密計算では粒子数 N に対して計算時間が N^2 のオーダーで増大しているが,本研究で開 発した近似計算では粒子数 N に対して計算時間が N のオーダーでしか増加していないこ とがわかる.これより,実際の FT-ICR 質量分析装置内に存在しているといわれている粒 子数 $N = 10^3$ から $N = 10^6$ の範囲において,現実的な時間内で,多粒子系シミュレーショ ンを行うことが可能であることが確認出来た.また,シミュレーションに要した時間の内

a. n _p =32, n _c =4 0.2 ms	1.0 ms	1.8 ms	2.6 ms	游.4 ms	4 2005
b. n _p =64, n _c =4 0.2 ms	1.0 ms	1.8 ms	2.6 ms	25.4 ms	4 200 S
•					•
c. n _p =128, n _c =4 0.2 ms	1.0 ms	1.8 mg	2.6 ms	894 ms	4.2.ms
•	N		le de la companya de La companya de la comp		***
d. n _p =196, n _c =4 0.2 ms	1.0 ms	1.8 ms	2.6 ms	3,4*ms	4.2 ms
	alt 📥				
			الميني الحيوبي . المحيوبي .		
e. n _p =256, n _c =4 0.2 ms	1.0 ms	1.8 mš	2.6 ms	3.4 113	4.2 ms
•	×				
f. n _p =324, n _c =4 0.2 ms	1.0 ms	1.8 mos	2.6 ms	3.4.ms	4.2°ms
•					
100 1			and the second sec		- A
g. n _p =400, n _c =4 0.2 ms	1.0 ms	1.8 ms	2.6 ms	3.4 77	4.2 ms
۲	×				
h. n _p =512, n _c =4 0.2 ms	1.0 ms	1.8 ms	2.6 ms	3.4 ms	4.2 ms

Fig. 15 イオン群の挙動 (x-y 平面)の比較



Fig. 16 イオン群が持つ運動エネルギーの変化の比較

訳について,粒子数が少ないときは,各イオンの軌道計算にかかる時間の割合が,全計算 時間に対して,圧倒的に大きかったが,粒子数が10万個を超える辺りで,各イオンの軌 道計算にかかる時間の割合とクーロン相互作用を計算する際に行うグループ分けにかかる 計算時間の割合が同じとなり,粒子数が100万個の場合では,グループ分けにかかる計算 時間の割合が各イオンの軌道計算にかかる時間の割合の約2倍ほどであった.





4.2.2 位相ロック現象の再現

FT-ICR 質量分析装置に過剰のイオンが導入され,装置セル内の電荷密度が非常に大き くなったとき,本来ならば各々のサイクロトロン周波数で運動するはずの近い m/z を持っ た異種イオン同士が合体し一緒になって運動する,位相ロック(phase lock)現象と呼ば れる現象が起こる.ここでは,この位相ロック現象をシミュレーションで再現し,その結 果をこれまでに報告されているいくつかのシミュレーション結果 [9] [12] [13] と比較し考



Fig. 18 サイクロトロン周波数の比較

察を行う.

シミュレーションでは, m/z = 100.0のイオンとm/z = 100.3のイオンに対してそれぞれ 1:1の比率でイオン数を割当て,割り当てるイオン数を 10^4 から 10^6 まで変化させ,イオ ン数に対するイオン群の挙動の変化を調べた.磁場1Tにおける,m/z = 100.0のイオン Em/z = 100.3のイオンのサイクロトロン周波数は,(12b)から,それぞれ153.069kHz, 152.609kHz である.初期状態では,イオン群は装置セル中心部でバラバラの位相でサイ クロトロン運動している為,励起電極に交流電圧を印可し,各イオンのサイクロトロン半 径を大きくし,サイクロトロン運動の位相を揃えた.このとき,イオン群のサイクロトロ ン半径が0.005m程度になるよう,振幅 $V_e = 5$ V,周波数152.8kHzの交流電圧を励起電 極に印可し,イオン群を励起させる.その後,実時間で4.1ms分のシミュレーションを行 う.その他,シミュレーションにおけるパラメータの詳細を表1に示す.



Fig. 19 シミュレーションにかかった時間の比較

シミュレーションの結果である,一辺 3cm の装置セル内の *x*-y 平面でのイオン群の 挙動を Fig.20 に, *x*-*z* 平面でのイオン群の挙動を Fig.21 に,イオン群の運動エネルギーの 変化を Fig.22 に,検出されるであろう ICR 信号を Fig.23 にそれぞれ示す.また,初期時 間 *t* = 0 において, *x* = *y* = 0 の *z* 軸上にトラップ電圧とイオン群が自らの空間電荷でつく るポテンシャルの和を Fig.24 に示す.

まず,イオン群の安定性について,4.2ms 後の装置セル内存在しているイオンの数であ るが,イオンの数が50万個以下の場合では,はじめのイオン数の98%以上のイオンが 最後まで装置セルから失われずトラップされ続けたのに対し,イオン数が100万個の場 合では,最終的に約12%のイオンが装置セルから失われる結果となった.Fig.22におい て,早い段階でN = 1,000,000の総エネルギーが減少しているのはこの為だと考えられ る.また,Fig.21を見ると,この失われたイオンの大部分はトラップ電圧が印可されてい るz方向から装置セル外に放出されているのがわかる.これは,Fig.24 から,初期状態に

Parameter		Parameter	
立方体セルの一辺	0.03m	時間ステップ幅(h)	100ns
トラップ電圧(V _{trap})	1.0 V	総時間ステップ数	42,000 (=4.2ms)
磁束密度(B)	1.0 T	緩衝期間	100 (=0.01ms)
イオン数 (N)	$10^4 - 10^6$	励起期間	900 (=0.09ms)
親グループ数 (n_p)	256	検出期間	41,000 (=4.1ms)
子グループ数 (n _c)	4	励起電圧振幅(V_e)	5V
イオンの質量(m)	100.0u & 100.3u	励起電圧周波数 (f_e)	152.8kHz
電荷数(z)	1e		
イオン群の初期形状	円柱状 (z 方向に長い)		
	半径 0.001m		
	長さ 0.01m		

表1 シミュレーションの各パラメータ

おいて,イオン群自らの空間電荷により発生するポテンシャルの山の高さが,トラップ電 圧がz方向に形成するポテンシャルの谷の深さより大きいくなってしまう為,大量のイオ ンがトラップ電圧の障壁を乗り越えて,z軸方向から装置セル外に飛び出してしまうもの と考えられる.

次に,位相ロック現象について,Fig.21から,イオン数が60,000個以下では二つのイオン群は別々に分かれて運動しているが,イオン数が120,000個から150,000個の間では,お互いのイオン群の一部が合体し,m/z = 100.0のイオンの一部は雲の尾のように散らばり,m/z = 100.3のイオンの一部は装置セル中心部に落ち込んで運動しているのがわかる.さらに,イオン数が200,000個になると,二つのイオン群はほぼ合体し,300,000個以上では完全に合体し一緒になって運動しており位相ロック現象を確認することができる.位相ロック現象が起こるイオン量については,これまでに理論的な議論も行われており,初期状態におけるイオンの密度 $n[m^{-3}]$ 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].

$$n > 13 \left(\frac{R_c}{\rho_c}\right) \left(\frac{\Delta \omega_c}{\omega_c}\right) n_B \tag{56}$$

ここで, R_c はサイクロトロン半径, ρ_c はイオン群の半径, $\Delta \omega_c$ は二つのイオンのサ イクロトロン角振動数の違い, ω_c はサイクロトロン角振動数であり, n_B は Brillouin limit [12] [15] と呼ばれる値で,

$$n_B = \frac{\epsilon_0 B^2}{2m} \tag{57}$$

である.

また,初期条件は全て共通で,イオンは,半径 $\rho_c = 0.001 \text{m}$,長さ $l_c = 0.01 \text{m}$ の円柱状に 分布させたので,イオン量が N のときのイオン密度 n_N は,

$$n_N = \frac{N}{\pi \rho_c^2 l_c} \tag{58}$$

で計算することができ,(56),(58)から,位相ロック現象が起こる為に必要なイオン量 N_{lock}は,

$$N_{\rm lock} = 13\pi \rho_c^2 l_c \left(\frac{R_c}{\rho_c}\right) \left(\frac{\Delta\omega_c}{\omega_c}\right) n_B \tag{59}$$

で求めることが出来る.

本シミュレーションでは, $R_c = 0.005$ m, $\rho_c = 0.001$ m, $\Delta \omega_c / \omega_c = \Delta m / m = 0.003$, $n_B = 2.666 \times 10^{13}$ なので, 位相ロック現象が起きるのに必要最低のイオン量 N_{lock} は,約 162,000 個である.

シミュレーションでは,この理論計算で求めた N_{lock} 以上のイオン量のときに位相ロック 現象が起きており,理論計算と近い結果を得られたことが確認出来た.

また,イオン数が120,000 個から150,000 個の間で見られる,イオン群が尾を引くような 挙動は,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.

Fig.23 からも位相ロック現象を確認することが出来る.イオン量が 60,000 以下では,2種のイオンのサイクロトロン周波数の違いによるうなりがみられるが,他の信号で

N=10,000					
0.2 ms	1.0 ms	1.8 ms	2.6 ms	3.4 ms	4.2 ms
N=60,000					
0.2 ms	1.0 ms	1.8 ms	2.6 ms	3.4 ms	4.2 ms
N. 120.000					
0.2 ms	1.0 ms	1.8 ms	2.6 ms	3.4 ms	4.2 ms
N-150.000					
0.2 ms	1.0 ms	1.8 ms	2.6 ms	3.4 ms	4.2 ms
-			a de la companya de la		
N=200,000	1.0 mm	1.0	2 C ma	2.4	4.7 mm
•.2 ms	1.0 ms	1.8 ms.	2.0 ms	5.4 ms	4.2 ms
N=300,000					
0.2 ms	1.0 ms	1.8 ms	2.6 ms	3.4 ms	4.2 ms
				- The second sec	
N. 500.000					
N=500,000 0.2 ms	1.0 ms	1.8 ms	2.6 ms	3.4 ms	4.2 ms
۰	۰.			*	۲
N=1,000,000					
0.2 ms	1.0 ms	1.8 ms	2.6 ms	3.4 ms	4.2 ms
•					

Fig. 20 イオン群の挙動 (x-y 平面)の比較 (黒: m/z = 100.0, 青: m/z = 100.3)



Fig. 21 イオン群の挙動(x-z平面)の比較(黒:m/z = 100.0,青:m/z = 100.3)



Fig. 22 イオン群が持つ運動エネルギーの変化の比較

はほとんど見られない.イオン量が 120,000 と 150,000 では, ICR 信号が減衰しているの がわかるが,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,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.また,イオン量が 500,000 以 上の ICR 信号には,細かいノイズのようなものが重畳しているように見える.Fig.20 を よく見ると,イオン量が 500,000 以上の場合,イオン群自らの空間電荷がつくるポテン



Fig. 23 ICR 信号の比較

シャルにより x-y 方向に発散したイオン達が,イオン雲を取り囲むようにして運動しているのがわかるが,イオン量が 500,000 以上の ICR 信号にみえるノイズのようなものは,これらイオン雲を取り囲むイオンらによるものだと考えられる.

Fig.23 に示した ICR 信号をフーリエ変換し得られた周波数スペクトルを Fig.25 に示 す.イオン量が 10,000 のときは, ほぼ 1:1 の強度で 2 本のピークが見られるが, イオン量 が 60,000 になると, *m*/*z* = 100.0 のイオンによる高周波側のピークの強度が *m*/*z* = 100.3



Fig. 24 t = 0 でのセル内のポテンシャル (x = y = 0)

のイオンによる低周波側のピーク強度よりも強くなっているのがわかる.さらに,イオン 量が120,000以上では,ピークは一本しか見られない.このイオン量が増えると高周波側 のピーク強度が低周波側のピーク強度より大きくなる傾向は,参考文献[9][12][13]など で報告されている結果とよく一致している.

3.7 で示した方法で見積もったサイクロトロン周波数を Fig.26 にプロットする.これ を見ると,イオン量が 100,000 個前後で急激に 2 種類のイオンのサイクロトロン周波数が 同期しているのがわかる.また,位相ロック現象が見られるイオン量 200,000 個以上の範 囲で,イオン量が増えるに従って周波数が下がっているのがわかる.この周波数の下降 は,イメージカレントの影響に依るもので,[12]の結果とよく一致している.さらに,こ のイメージカレントの影響による周波数シフトは,理論計算もされており,そのシフト量 $\delta\omega_c$ は,

$$\delta\omega_c = \frac{-Nq}{2\pi\epsilon_0 aB\left((a/2)^2 - R_c^2\right)} \tag{60}$$

で計算することが出来る.イオン量 200,000 個以上の,シミュレーションから得られたサ イクロトロン周波数と,(60)から計算した $\delta\omega_c$ (イオン量 200,000 個のときのサイクロト ロン周波数との差)を表 2 に示す.表 2 を見ると,イオン量 500,000 個以下では,理論値 によく一致したシミュレーション結果が得られていることがわかる.しかし,1,000,000 個の場合(シミュレーション開始すぐに約1割のイオンが装置セル外へ放出されるため, 実際の粒子数は約 900,000 個となる),シミュレーション結果と理論値に大きな差が見ら れる.ここで,Fig.18 を見ると,イオン数に対してグループ分けのグループ数が減るに 従い,イオン群のサイクロトロン周波数が高周波側にシフトする傾向があるのがわかる. これより,イオン数 1,000,000 個に対しては, $n_p = 256$, $n_c = 4$ ではグループ数が足りな かった為,サイクロトロン周波数が高周波側にシフトした結果が得られたのではないかと 考え,グループ数を $n_p = 512$, $n_c = 4$ に増やし同様のシミュレーションを行ったが,得ら れた結果は $n_p = 256$, $n_c = 4$ のときの結果と同じであった.よって,この結果について は,今後さらに詳しく考察する必要があるように思う.

以上より,本研究で新たに開発した計算手法を用いて,計算量の大幅な軽減を達成し つつ,FT-ICR 質量分析装置内でイオン量が大きい場合に起こる位相ロック現象をシミュ レーションで再現することが出来た.また今後は,イオン量が非常に大きい場合における グループ数の違いのシミュレーション結果への影響や,イオン種を増やしてのシミュレー ションなど,さらに詳しく調べる必要があるように思う.

N	シミュレーションの結果	理論値($\delta\omega_c/2\pi$)
200,000	152,844Hz	0
250,000	152,840Hz (-4Hz)	-3.81Hz
300,000	152,836Hz (-8Hz)	-7.64Hz
400,000	152,827Hz (-17Hz)	-15.2Hz
500,000	152824Hz (-20Hz)	-22.9Hz
1,000,000 (900,000)	152812Hz (-32Hz)	-53.5Hz

表2 イメージカレントの影響に依る周波数シフト



Fig. 25 周波数スペクトル



Fig. 26 周波数シフト

4.2.3 代表イオンに電荷を集中させる計算法

多粒子系シミュレーションの計算量を抑える手法の一つとして,イオン群から選んだ代 表イオンに電荷を集中させる計算手法がある.これは例えば, $N(=n \times n_s)$ 個のイオンか らなるイオン群の挙動をシミュレーションする場合,このイオン群の中からn 個の代表イ オンを選び,この代表イオンの中のイオンiが他の代表イオンから受けるクーロン力を計 算するときにイオンi以外のイオンjの位置にイオン n_s 個分の電荷が存在すると考えイ オンjの電荷 q_j を n_s 倍にして計算するというもので,N体問題をn体問題に置き換えて 考えることで計算量の軽減を図っている.

ここでは,本研究で開発した計算法にこの代表イオンに電荷を集中させる計算手法を組み込んだシミュレーションの結果と 4.2.2 の結果 ($n_s = 1$) との比較を行う.

シミュレーション条件は全て 4.2.2 での条件と同じであり, $n_s = 10$ としてシミュレーションを行った. t = 4.2ms でのイオン群の状態を Fig.27 に, サイクロトロン周波数を Fig.28 に示す.



Fig. 27 *t* = 4.2ms でのイオン群 (*x*-*z* 平面)の比較 (黒:*m*/*z* = 100.0, 青:*m*/*z* = 100.3)



Fig. 28 サイクロトロン周波数の比較

Fig.27 より,イオン量が 100,000 個の場合以外では結果にあまり違いはないように見え るが,イオン量 100,000 個の結果では大きな違いが見られ,Fig.28 のサイクロトロン周波 数を見ても,イオン量 100,000 個の場合のみ異なる結果が得られた.これは,100,000 個 というイオン量は丁度位相ロック現象が起こり始めるクリティカルなイオン量であり,そ の挙動は非常に特殊なことから,得られる結果に計算手法の違いが大きく影響する結果と なり,二つのイオン群が別々に独立して運動しているイオン量 60,000 個以下の場合や, 完全な位相ロック状態で安定に運動しているイオン量 200,000 個以上の場合ではあまり結 果に差が出なかったのではないかと考えられる.これより,この代表イオンに電荷を集中 させる計算法は,イオン群の挙動を詳しく議論するにはその精度に物足りなさがあるが, 計算量を非常に軽減できるという利点を持つことから,イオン量増加に伴うイオン群の挙 動の変化をおおまかに知る際には非常に有効な計算手法ではないだろうか.

5 まとめ

本研究では,FT-ICR 質量分析装置内におけるイオン間クーロン相互作用の影響を組み 込んだ多粒子系のシミュレーションを,従来の方法に比べて高速に計算することの出来る 新しい計算手法を開発し,通常のPCを用いた最大100万個の粒子を想定した多粒子系 シミュレーションを実現した.開発した計算手法をシミュレーションで用いる上で設定す る各種パラメータについて,その最適値を検討した.開発した計算手法を用いて最大10 0万個のイオンを想定したシミュレーションを行い,FT-ICR 質量分析装置内のイオン量 が大きいときに起こる位相ロック現象を再現し,この結果を過去に報告された理論,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.イオン 量が非常に大きい場合において,シミュレーション結果と理論計算の結果とに差が見られ たが,これについては今後さらに詳しく調べる必要があるように思う.本研究で開発した 計算法をシミュレーションに組み込むことで,通常のPCを用いても,多体問題専用計算 機を用いて行ったシミュレーションの結果と同等の結果を得ることが出来た.

今後の展望として,他の装置セル形状に対応した計算を行うことで,より実際の装置環境 再現し,装置セル内へのイオン導入を含めたより長時間の計算を行うことで,FT-ICR質 量分析装置内におけるイオン群の挙動のさらに詳しいシミュレーションが期待できる.

謝辞

本研究を進めるにあたって,この研究にたずさわる機会を与えてくださった,石原盛男 先生には,質量分析に関する知識から,数値計算に関する知識,幅広い物理知識まで,非 常に多くの御指導を頂きました.終始あたたかい御指導を頂きましたことを心から感謝い たします.豊田岐聡先生には,質量分析に関する知識から,数値計算に関する知識,計算 環境の構築などにわたり非常に多くのご助言,ご助力をいただきました.終始あたたかい 御指導を頂きましたことを心から感謝いたします.院生の香月恒介君には,数値計算を行 う際に多くの助力をいただきました.特任研究員の公文代康祐さんには,質量分析に関す る知識,研究生活について等多くのご助言をいただきました.特任研究員の青木順さんに は,数値計算に関する知識,物理に関する知識について等多くのご助言をいただきまし た.特任研究員の曽我之泰さんには,物理に関する知識について多くのご助言をいただき ました.研究室の先輩である三原淳史さんには,研究生活について多くのご助言をいただ きました.質量分析グループのスタッフ,学生の皆様には,非常に多くのご助言,ご助力 をいただきました.あたたかい御指導を頂きましたことを心から深く感謝いたします.

2008年2月5日 村上大地

参考文献

- [1] M. Fujiwara, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., **39**, 213-223 (1991).
- [2] S. Guan et al., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 146/147, 261-296 (1995).
- [3] A. G. Marshall et al., Mass Spectrom. Rev, 17, 1-35 (1998).
- [4] J. Byrne et al., Proc. Phys. Soc, 86, 801-815 (1965).
- [5] M. Ishihara, A thesis submitted to Osaka University for the dgree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Science. March (1991).
- [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] E. N. Nikolaev et al., Rapid Commun. Mass Spectrom, 21, 3527-3546 (2007).
- [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] D. W. Mithell et al., J. Am. Soc. Mass Spectrom, 10, 136-152 (1998).
- [13] M. Fujiwara, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 48, 263-269 (2000).
- [14] A. J. Peurrung et al., Phys. Rev. E, 49, 4362-4368 (1994).
- [15] L. Brillouin, Phys. Rev, 67, 260-266 (1945).