

気相分子イオンの輸送と衝突過程の分子動力的解析

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2021-07-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 玉館, 知也, TAMADATE, Tomoya メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/00062894

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



博士論文

気相分子イオンの輸送と衝突過程の 分子動力的解析

Molecular Dynamics of Transport and Collision of
Molecular Ions in Gas Phase

金沢大学大学院自然科学研究科

自然システム学専攻

学籍番号 1824062004

玉舘 知也

主任指導教員 瀬戸 章文 教授

令和3年1月5日提出

目次

1	緒言	1
2	マクロ分子イオンの電気移動度分析と構造解析	7
2.1	はじめに	7
2.2	静電噴霧 (ESI) 法を用いた分子イオンの発生原理	8
2.3	微分型静電分級器の分級理論および研究動向	10
2.3.1	電気移動度と衝突断面積・粒子径	10
2.3.2	微分型静電分級器 (DMA) の分級原理	14
2.3.3	DMA 研究の動向—性能向上と小型化	17
2.4	質量分析計 (MS)	23
2.5	ESI-DMA および ESI-DMA-MS を用いた構造解析	25
2.5.1	実験方法	25
2.5.2	実験結果	27
2.6	まとめ	30
3	分子動力学法を用いた電気移動度の推定	31
3.1	はじめに	31
3.1.1	分子シミュレーションと分子動力学法	31
3.1.2	時間積分	32
3.1.3	周期境界条件	32
3.1.4	温度制御 (カノニカルアンサンブル)	33
3.1.5	ポテンシャル関数	35
3.2	分子構造固定モデルを用いた衝突断面積の推定	38
3.3	MD シミュレーションを用いた拡散係数の計算	41
3.4	静電場印加による電気移動度の計算	47
3.4.1	計算条件	47
3.4.2	1 価帯電の計算結果	50

3.4.3	多価帯電の計算結果.....	53
3.5	まとめ.....	56
4	連続体—分子動力学 Hybrid 法の開発	57
4.1	はじめに.....	57
4.2	既往のイオン間衝突理論と、Continuum—MD 法.....	57
4.2.1	Filippov 形の Limiting sphere モデル.....	57
4.2.2	Fuchs のモデルを用いた衝突確率の計算.....	62
4.2.3	Hoppel & Frick のモデル (Fuchs モデルの修正).....	71
4.2.4	連続体—分子動力学モデル.....	74
4.2.5	衝突速度定数の無次元化.....	77
4.3	Continuum-Molecular dynamics 法の評価.....	79
4.3.1	Limiting sphere の半径の選定.....	79
4.3.2	衝突速度定数の計算結果—Fuchs の自由分子領域仮定の再現.....	81
4.3.3	衝突速度定数の計算結果—媒体分子の速度定数への影響.....	83
4.3.4	イオン間衝突距離の算出と衝突速度定数の無次元化.....	87
4.4	まとめ.....	90
5	Charge reduciton 法を用いたマクロ分子の質量計測	91
5.1	はじめに.....	91
5.2	方法.....	91
5.2.1	連続体—分子動力学法を用いた速度定数の予測.....	91
5.2.2	実験方法 (ESI—IMS).....	97
5.3	結果と考察.....	102
5.3.1	シミュレーション結果.....	102
5.3.2	実験、シミュレーションおよび理論の比較.....	108
5.3.3	衝突による分子結合解離の可能性.....	114
5.4	まとめ.....	116
6	結言	117

6.1 将来展望.....	118
付録.....	120
参考文献.....	122
Symbol Dictionary	131
関連業績.....	138
謝辞.....	141

1 緒言

本論文では、巨大分子、あるいはマクロ分子のサイエンスとテクノロジーについて取り組んだ。例えば、分子動力学計算によるマクロ分子の構造解析やその動力学を明らかにすることは、バイオテクノロジー、ナノテクノロジー、環境、そして化学工学において重要な基礎データを与えることになる。

マクロ分子や微粒子は流体を構成する分子と様々な相互作用を示す。例えば、液中では、媒体分子との静電的相互作用によって、Figure 1-1 に示すように球状構造や繊維状に伸びた構造など、様々なコンフォメーションを示し、さらに外力によって輸送され、また、互いに凝集する。このような分子構造や動力学の解析は単にサイズを調べる目的だけでなく、その機能性を調べる上でも重要である。例えば、医薬品などへの応用では、構造異性体は大きく異なる物性や機能を発現する。このような液中に存在するマクロ分子の構造解析には、液中のまま測定する方法と、溶媒を除去して気相中、真空中で高感度・高分解能で解析する方法がある。後者には、質量分析計やイオン移動度分析計などが提案されているが、このとき、分子構造を壊さずに、かつ帯電状態で気相中に取り出す必要がある。これが、本論文で着目する、気相中の分子イオンである。

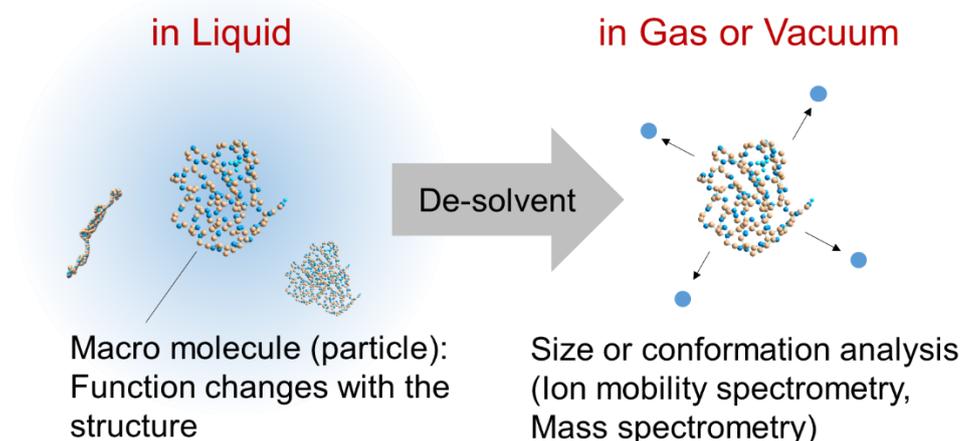


Figure 1-1 Macro molecule drifting in liquid phase with various conformations, e. g., globular, stretching and coagulated etc. (left molecular models), and liquid phase solvent evaporated macro molecules (right model). This de-solvent is needed to introduce liquid phase macromolecules to high resolution and sensitivity analyzer working under gas phase or vacuum.

そのような分子イオンの発生法のひとつに、静電噴霧（Electrospray Ionization、ESI）法がある。ESI 法では Figure 1-2 に示すようにキャピラリーにターゲット分子を含む溶液を導入し、キャピラリーに高電圧を印加すると、表面張力と静電気力のバランスにより、キャピラリーの先端にテイラーコーンと呼ばれるコーンが形成され、その先端から非常に多価に帯電した液滴が自発的に噴霧される。多価に帯電した液滴は、溶媒の蒸発とクーロン反発による分裂を繰り返しながら微細化していき、最終的にチャージを持った溶質分子イオンが生成物として得られる。ESI 法の大きな特徴は、非破壊かつ、非常に高速で溶質分子から液相溶媒を脱離できる点であり、これによって液相での構造を維持したまま、または、液相に関連した構造を保って気相に取り出すことができる。ESI 法の発生原理の詳細については 2 章で記す。

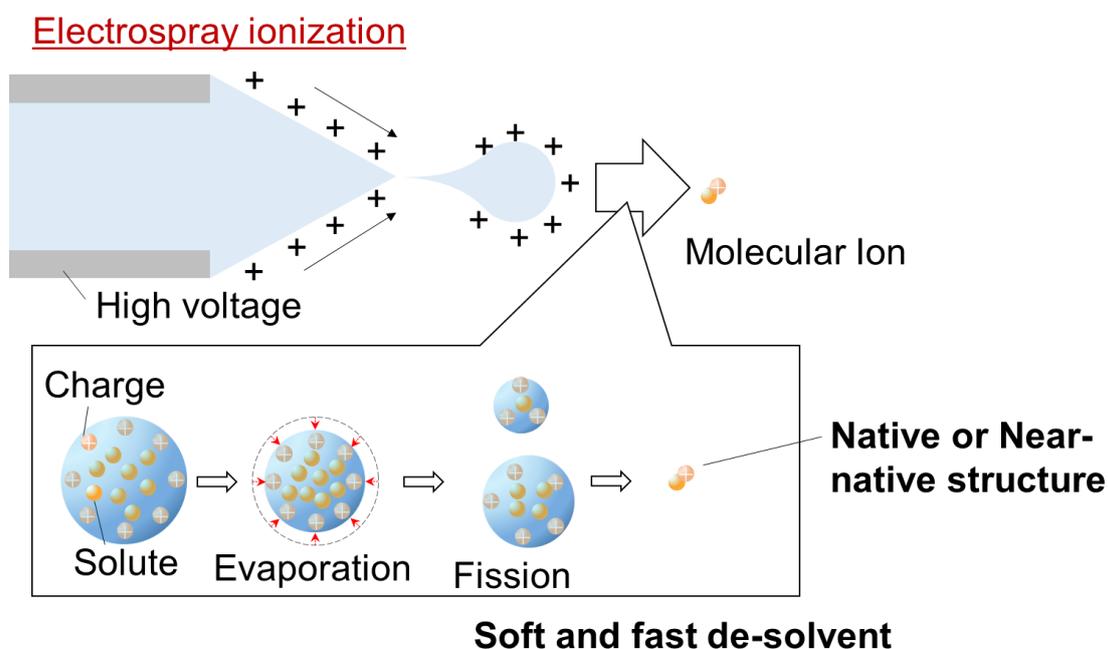


Figure 1-2 Concept of electrospray ionization as a de-solvent method for conformation analysis. The solution involving target solute is supplied to high voltage applied capillary, then the highly charge target molecular ion was generated from tip of the capillary. Generated molecular ion remember the liquid phase structure even after evaporating the solvent because the generation process is soft and fast (so- called native ionization).

気相における構造解析では、静電噴霧された分子イオンは、微分型静電分級器 DMA などのイオン移動度分析計に導入され、そのイオン移動度が計測される。実験で求めた電気移動度から分子イオンの衝突断面積を予測するためには、古典的な気体分子運動論によって導出された Mason-Scamp の理論^{1,2}が用いられる。分子が球形をとれば、衝突断面積から粒子径を直接求められるが、実際には、分子が様々な構造をとるために、粒子径を一義的に定めることはできない。これに加えて、電荷数に応じて分子構造が変化するために、電気移動度も電荷数の影響を受ける。

このような複雑な電気移動度と分子構造の関係を求める方法との一つとして、分子動力学シミュレーション (Molecular dynamics simulation、MD) 法がある。MD 法では、電荷数と分子構造を一つの分子モデルで表現することができるため、特定の電荷数と、特定の構造をもった分子の電気移動度を計算することができる。後述するように MD 法を用いた電気移動度の計算については、主に本論文 3 章で取り組み、分子量が 3,538 の直鎖状高分子であるポリエチレングリコールを対象に、Figure 1-3 に示すような結果が得られている。横軸が電荷数、縦軸が MD 計算で求められた電気移動度を示す。分子が球形であれば、実線で示すように、電気移動度は帯電数に比例する。一方、白丸で示す MD の計算結果は、Figure 1-3 中の分子モデルで示すような電荷の反発による分子構造自体の変化も含んでいるため、黒丸で示す既往の実験結果を良好に再現していることが確認された。

しかしながら、上記の手法では、帯電数と分子構造を与えれば、電気移動度を求めることが可能だが、逆に実験で求めることのできる電気移動度から、帯電数と分子構造を求めることはできない。そこで、ESI で発生した多価帯電粒子の構造解析実験では、Figure 1-4 に示すような Charge reduction 法と呼ばれる除電操作が組み合わされる。Charge reduction では ESI で発生した多価帯電粒子に逆極性のイオンを衝突させて帯電数を低下させていき、最終的に 1 価帯電の電気移動度から多価帯電粒子の質量を予測する。このとき、除電が十分でない場合、多価帯電が残り、スペクトルに多くのノイズが入る。一方で、除電を進めすぎると、多くが無帯電になってしまうため、1 価帯電の絶対量が減り、感度が低下する。従って Charge reduction 法を用いた分析では帯電数の制御が重要になるが、構造変化を伴う除電速度を正確に予測する理論は現状、提案されていない。そこで、本研究ではこの構造変化を伴う Charge reduction 速度が予測可能なモデル・手法の開発に取り組んだ。

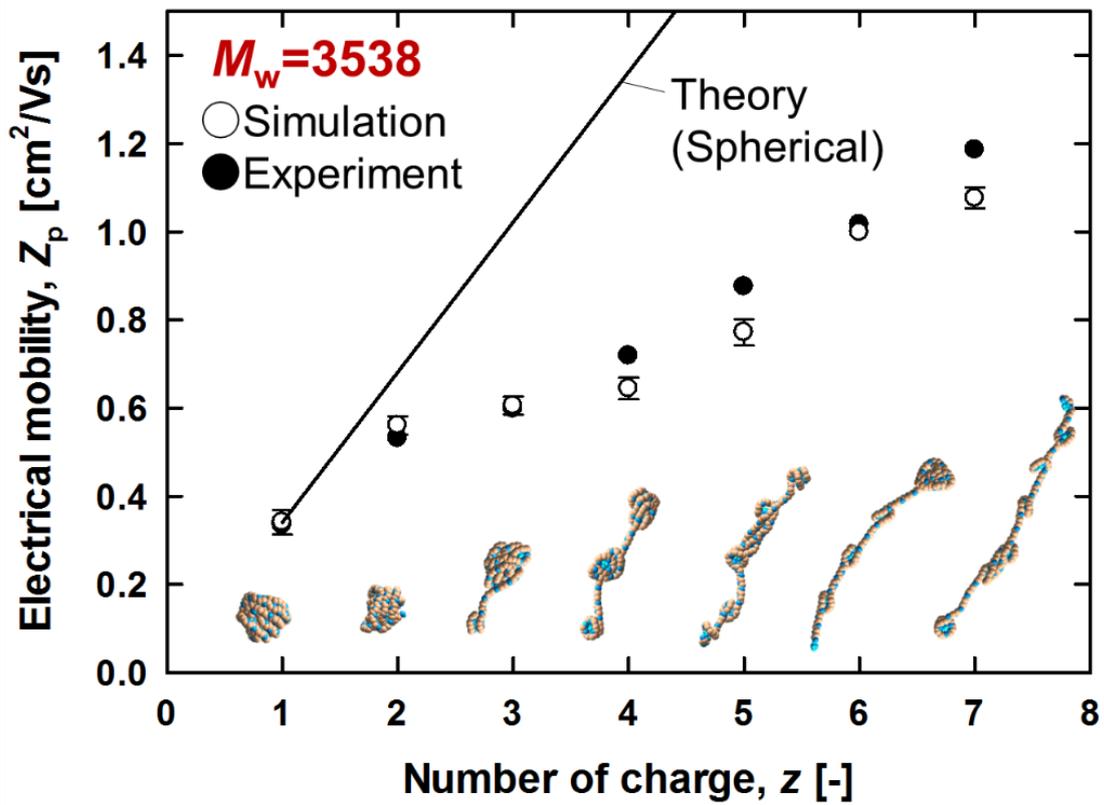


Figure 1-3 Electrical mobilities, Z_p of highly charged polyethylene glycol, PEG ion with molecular weight of 3,538. Close/Open plot is obtained from experiment/simulation, and the solid line is prediction line for spherical ion. The molecular models shown in the graph are $+z$ charged PEG ion's structure determined by the molecular dynamics simulations.

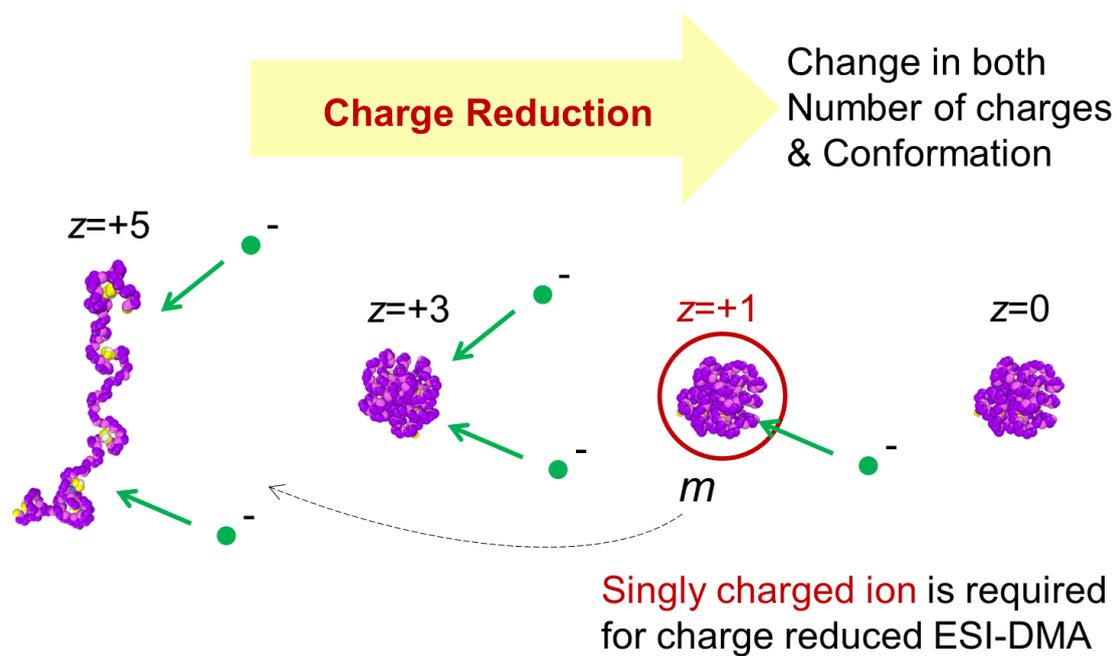


Figure 1-4 Overview of the charge reduction. The highly charge molecular ion (purple molecular models) is collided with oppositely charged atmospheric ion (green dots). By this collision, the molecular ion's charge number is gradually decreasing, and the conformation is getting globular. Mass of molecular ion can be determined from singly charged ion's mobility measured by DMA.

本論分の構成を以下に示す。

- 1 章 緒言
- 2 章 実験的なマクロ分子イオンの構造解析法
- 3 章 分子動力学法を用いた電気移動度の計算
- 4 章 イオン間再結合速度定数計算法の開発
- 5 章 Charge reduction 法を用いたマクロ分子の質量計測
- 6 章 結言

具体的に 1 章では本研究の概要および研究目的について記した。2 章では静電噴霧法、微分型静電分級器および質量分析計の原理を説明し、ESI-DMA-CPC を用いた大気圧下での電気移動度分析系に加えて、ESI-DMA-MS 法を用いた電気移動度と帯電数の関係性を解析する系を構築した。3 章では分子動力学法の基礎を説明し、これを用いた輸送物性推算法、特に電気移動度や衝突断面積の計算法について記し、分子動力学法の電気移動度計算への適用可能性について検討した。4 章ではイオン間再結合速度定数の既往の計算法をまとめ、新たな計算方法として Continuum-MD 法を提案した。さらに、テスト計算を実施して計算法の妥当性を確認した。5 章では ESI-DMA 法と Charge reduction 法を組み合わせたマクロ分子の質量分析法の既往の研究をまとめ、2 章で得られた結果を基に Charge reduction 実験を実施した。また、4 章でまとめた衝突速度理論および、同じく 4 章で提案したシミュレーションとの比較も行ない、本研究で提案した Continuum-MD 法のマクロ分子イオンへの適用性を検討した。最後に 6 章を本論分の結論としてまとめた。

2 マクロ分子イオンの電気移動度分析と構造解析

2.1 はじめに

1章で述べたように、液中に存在するマクロ分子の構造解析には、液中のまま測定する方法と、溶媒を除去して気相中、真空中で解析する方法がある。前者には NMR 法や XRD 法があり、後者には、質量分析計やイオン移動度分析計などが提案されている。後者の分析法は、前者と比較すると溶媒の影響が少ないことから分解能が高く、また、微量であっても検出できる感度を持っているため、生体内に微量しか存在しない複合たんぱく質³の分析などに用いられる⁴。

後者を用いる場合は、分子構造を壊さずに、かつ帯電状態で気相中に取り出す必要がある。この液相から気相に取り出す手法として静電噴霧イオン化 (ESI) 法⁵が広く用いられている。ESI 法の特徴は、非破壊かつ、非常に高速で溶質分子から液相溶媒を脱離できる点であり、これによって液相での構造を維持したまま、または、液相に関連した構造を保って気相に取り出すことができる。静電噴霧された分子イオンは IMS に導入され、分子イオンが帯電数 (z) と衝突断面積 (Ω) の比 z/Ω に比例する電気移動度ごとに分級される。分級したイオンをファラデーカップエレクトロメーター (FCE) や凝縮核計数器などで検出し、電気移動度分布を計測する手法を ESI-IMS 法と呼び、脂肪酸の高速分析法⁶や、 $z=\pm 1$ 価を仮定することで、ウイルス^{7,8}や巨大たんぱく質⁹のサイズ測定法としても用いられている。さらに、分級した分子イオンを、質量分析計 (Mass spectrometer, MS) で質量ごとに分離する方法は ESI-IMS-MS 法と呼ばれ、電気移動度 Z_p および質量電荷比 m/z から、質量、帯電数、衝突断面積の 3 者の関係が得られ、衝突断面積から 2 次元的な構造を予想できる¹⁰⁻¹⁷。特に IMS として微分型静電分級器 (DMA) を用いた ESI-DMA-MS 法は DMA の分級可能粒子サイズが大きいため、マクロ分子イオンの分析法として適用されることが多い¹⁸⁻²²。本章では ESI-IMS 法および、ESI-IMS-MS 法の要素技術である ESI と DMA についてその原理をまとめ、実際に PEG4600 イオンの計測を行なった結果について示す。

2.2 静電噴霧 (ESI) 法を用いた分子イオンの発生原理

Figure 2-1 に金属性キャピラリを用いた場合の静電噴霧の発生原理を示す。静電スプレーでは Figure 1-2 で示したように、数十ミクロン程度の内径を有するキャピラリにシリンジポンプなどを用いて溶液を定量供給し、金属製のキャピラリの場合はキャピラリに、金属製でない場合は、溶液と導体をつないで高電圧を印加する。ここで、電位が与えられた導体表面には Figure 2-1 のように電荷が誘起され、溶液と電圧を印加された導体の間に Table 2-1 に示すような電気化学反応が生じる。これにより液体内に生成された電荷は、斥力によって反発しあい、キャピラリ先端において電荷密度は最大となる。電荷密度が高くなった先端にかかる静電ポテンシャルは次の式で表される。

$$P_E = 0.5\epsilon_0 E^2 \quad 2-1$$

一方、流体は液体の表面積を小さくするための内向きの力、表面張力をもち、これに起因する表面圧力が液体表面に生じる。表面圧力 P_γ は、表面張力 γ_s と曲率 κ の積で表される。

$$P_\gamma = \gamma_s \kappa \quad 2-2$$

静電圧力と表面圧力が等しいとき、キャピラリ先端に図中に示す試料溶液による円錐形の定常的なコーン（テーラーコーン）が形成され、その先端において P_E の値が P_γ よりも高くなった時に、コーン先端で液滴が噴霧される。

静電スプレーによって生成する液滴は、噴霧直後は数ミクロンであるが、非常に多価に帯電しており、Figure 1-2 で示したように溶媒が蒸発するとともに液滴サイズが減少すると、表面の電荷同士の反発が大きくなり液滴が変形し、レイリー分裂と呼ばれる液滴の分裂が生じる。この蒸発と分裂を繰り返す過程で、一部の溶質分子イオンが蒸発とともに液滴から脱離する。このイオン化プロセスをイオン放出機構²³と呼び、一方、最終的に残渣としてイオン化するプロセスは帯電残渣機構²⁴と呼ばれる。どちらのプロセスを経由してイオン化されるかは、溶質の親溶媒性の差や、分子量によるとされている。しかし、イオン化プロセスがマイクロ秒オーダー以下で進んでいるため、実際にイオン化プロセスを観察することは困難である。近年では、計算技術の発達によって、分子動力学シミュレーションを用いた静電噴霧プロセス解析が可能になりつつあるが²⁵⁻²⁹、未だに未解明な部分も多い。

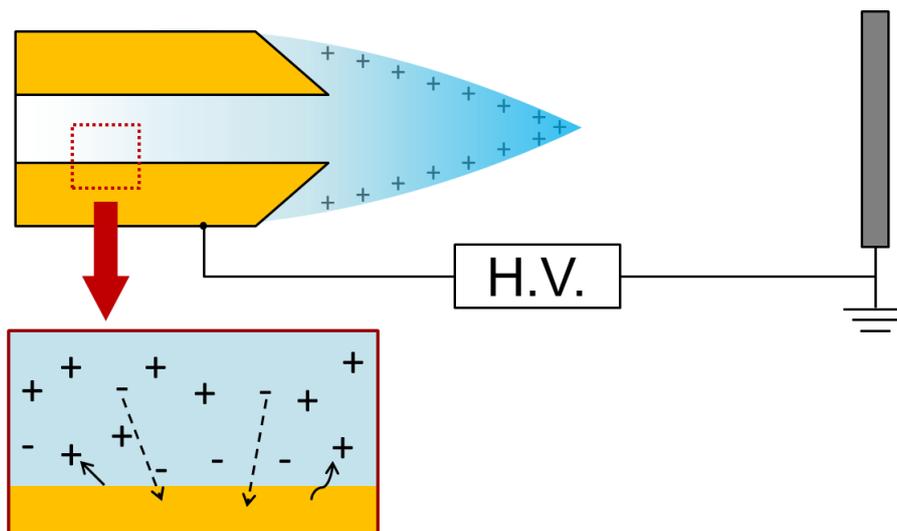


Figure 2-1 Principle of the Electroosmosis.

Table 2-1 Electrochemical reactions around capillary.

Chemical reactions	E^0 [V / E(H ₂ →2H ⁺)]
$4\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	0.42
$2\text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	0.29
$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	1.25
$2\text{NH}_4^+ = \text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1.30
$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1.37
$2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1.79
$\text{OH}^- = \text{OH} + \text{e}^-$	2.02
$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	1.36
$\text{Fe} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$	-0.85
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.42
$\text{Fe} = \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0.01
$\text{Pt} + 2\text{OH}^- = \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$	0.18
$\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pt}(\text{OH})_2$	1.00

2.3 微分型静電分級器の分級理論および研究動向

2.3.1 電気移動度と衝突断面積・粒子径

微分型静電分級器 (DMA) は電気移動度の違いにより帯電粒子を分級する。ここで電気移動度とは帯電粒子の単位電界強度あたりの移動速度で定義される¹⁾。電気移動度の記号には Z_p または K が用いられるが、本論文内では Z_p に統一する。電気移動度の定義より、ある電界強度 E において速度 v_d で泳動する帯電粒子の電気移動度 Z_p は次のように表される。

$$Z_p = \frac{v_d}{E} \quad 2-3$$

DMA 以外にドリフトチューブ (DT) が電気移動度分析計として広く用いられており、簡単に分類すると、DT は超微小粒子 (< 3 nm) やクラスターおよび生体分子を対象とした分析に用いられ、DMA は微粒子 (1-1000 nm) を対象とした気相粒子径分布計測に用いられている。また、一般的に DT は DMA よりも (特に微小粒子径の) 分解能が高いことも特徴のひとつとして挙げられる。

静電場強度が小さく、電気泳動速度が熱運動速度に対して十分に小さい領域において、電気移動度は静電場強度に依存せず一定の値を示す (電気泳動速度が静電場強度に比例する)。この弱い静電場強度における電気移動度アインシュタインの関係式により次のように与えられる。

$$Z_p = \frac{zeD}{k_b T} \quad 2-4$$

ここで、 z は粒子の帯電数、 D は粒子の拡散係数、 k_b はボルツマン定数、 T は雰囲気温度を表す。帯電粒子に働いている力は zeE であり、加速度は zeE/m と与えられる。従って、ガス分子と粒子間の衝突が時間 τ あたり、1 回起きているとすると、1 度帯電粒子がガス分子と衝突して次のガス分子と衝突するまでに $zeE/m\tau$ の速度を帯電粒子は得ることになる。もし、この獲得した速度を次のガス分子との衝突ですべて失うとすると、電気泳動速度は $zeE/m\tau$ になることが期待される。しかし、実際は、衝突後も帯電粒子の速度は一部保存するため、衝突後の平均速度を加算する必要がある。この値を得るために、帯電粒子がマクロな視点では加速していないと仮定する。この仮定の下では、ガス分子が衝突により得る平均運動量は帯電粒子がガス分子との衝突間隔で得る運動量に等しくなる。

$$m_{\text{gas}} \langle v_{\text{after}} - v_{\text{befor}} \rangle = zeE\tau \quad 2-5$$

v_{after} と v_{before} は衝突前後のガス速度を表している。ここで、衝突前の正味のガス速度は無視可能なほど小さいとすると、式 2-5 は次のように近似できる。

$$m_{\text{gas}} \langle v_{\text{after}} \rangle = zeE\tau \quad 2-6$$

Revercom ら²に従って、ガス分子と帯電粒子の衝突後の相対速度が 0 であると仮定すると。運動量の保存則からガス分子と衝突する前のイオンの速度すなわち v_d は次の式で与えられる。

$$v_d = m_{\text{gas}} m_{\text{red}} \langle V_{\text{after}} \rangle \quad 2-7$$

ここで m_{red} はガス分子と帯電粒子の換算質量を表している。従って、式 2-6、2-7 を用いて電気泳動速度は次の形で与えなおすことができる。

$$v_d = m_{\text{red}} zeE\tau \quad 2-8$$

このままの形だと τ が扱いにくいので、帯電粒子とガス分子の衝突断面積 Ω が相対速度 $\langle v_r \rangle$ で気相中を進んでいるとすると、体積 $\langle v_r \rangle \tau \Omega$ 中にはガス分子は平均的にひとつしか含まれていないはずである。従って、ガス分子の数密度 N および、運動エネルギーと熱運動エネルギー関係式 $mv^2/2 = 3k_b T/2$ の関係式から得られる $\langle v_r \rangle^2 = 3m_{\text{red}} k_b T$ を用いて次の式が得られる。

$$N_0 = \frac{1}{\sqrt{3m_{\text{red}} k_b T} \tau \Omega} \quad 2-9$$

式 2-8、2-9 および、補正係数 ζ を用いて電気移動度を表すと 2-10 が得られる。

$$Z_p = \zeta \frac{ze}{N_0} \sqrt{\frac{1}{3m_{\text{red}} k_b T}} \frac{1}{\Omega} \quad 2-10$$

ζ は先行研究により弱電場において $3(6\pi)^{0.5}/16 = 0.814$ で表されることが既に知られている。すなわちこれは、導出モデルと実際の値には約 20%ほどの誤差があることを表すことにな

る。導出の際にいくつかの仮定を入れているためこれらによる誤差と考えると合理的値であるといえる。ここまでの導出をまとめると、弱電場における帯電粒子の電気移動度は衝突断面積と粒子の帯電数の関数として、次のように与えられる (Mason-Scamp の式^{1,2})。

$$Z_p = \frac{3ze}{16N_0} \sqrt{\frac{2\pi}{m_{\text{red}}k_bT}} \frac{1}{\Omega} \quad 2-11$$

IMS のアプリケーションのひとつとして、空中浮遊粒子の粒度分布の計測機がある。粒度分布計測機として用いる場合は、計測した電気移動度分布を粒度分布に変化する操作が必要になる。帯電粒子は直径 d_p の球形であると仮定すると、衝突断面積はガス分子の直径 d_g をおよび、係数 ξ を用いて次のように表す³⁰。

$$\Omega = \xi \frac{\pi(d_p + d_g)^2}{4} \quad 2-12$$

空気分子の場合、直径 $d_g = 0.30 \text{ nm}$ 、 $\xi = 1.36$ が用いられる³¹。しかし、この式ではイオン誘起力 (帯電粒子の持つ電荷がガス分子の分極を誘起し、電荷—誘起電荷間に引力が働く) の影響を考慮していない。この影響は微小粒子ほど大きく、また、帯電数が大きくなるほど顕著に現れる。Larriba らはこの分極を考慮するため、係数 Λ を用いて 2-12 を次のように補正した³²。

$$\Omega = \Lambda \xi \frac{\pi(d_p + d_g)^2}{4} \quad 2-13a$$

$$\Lambda = 1 + \Psi_{\text{pol}} \left\{ \frac{1}{3.1} + \frac{1}{\xi} \left(\frac{1}{16} + \frac{4}{33} \Psi_{\text{pol}} \right) \right\}, \text{ for } \Psi_{\text{pol}} < 1 \quad 2-13b$$

$$\Psi_{\text{pol}} = \frac{\alpha z^2 e^2}{\pi(d_p + d_g) k_b T} \quad 2-13c$$

ここで Ψ_{pol} はイオン誘起ポテンシャルと熱運動ポテンシャルの比を、 α は分極率を表している。Table 2-2 にキャリアガスとして用いられることが多いガス分子の分極率の値をまとめた。窒素や酸素およびアルゴンなどではほとんど同じ値 1.7 \AA^3 が用いられる。

式 2-11 と 2-13 を組み合わせると、電気移動度と粒子径の関係を得ることができるが、エアロゾル研究における粒度分布測定では粒子径範囲が大きいことから、単純にマクロな視点で力の釣り合いから導出される式が用いられる。静電場 E におかれた球形の帯電粒子が v_d の速度で移動しているとすると、帯電粒子が受ける力は静電気力 ($F_e = zeE$) 以外に、と抵抗力が生じる。ストークス域を仮定すると、抵抗力は $F_D = 3\pi\mu d_p v_d / C_c$ で表され、ここで C_c はカニンガムのすべる補正係数で、次の式で与えられる。

$$C_c = 1 + Kn \left\{ C_1 + C_2 \exp\left(-\frac{C_3}{Kn}\right) \right\} \quad 2-14$$

Kn はクヌッセン数で、ガス分子の平均自由行程と帯電粒子の半径の比 ($2\lambda/d_p$) で与えられ、このクヌッセン数が大きい遷移領域・自由分子領域では粒子表面におけるガス分子の速度が 0 にならない。このすべり効果によって抵抗力がストークス域で求められる値 $F_D = 3\pi\mu d_p v_d$ よりも小さくなり、この補正を行なうためにカニンガムの補正係数が用いられる。 A 、 B および C は定数で、Allen and Raabe³³ によって ($C_1 = 1.142$ 、 $C_2 = 0.558$ 、 $C_3 = 0.999$)、Davies³⁴ によって ($C_1 = 1.257$ 、 $C_2 = 0.400$ 、 $C_3 = 1.100$)、Kim ら³⁵ によって ($C_1 = 1.165$ 、 $C_2 = 0.483$ 、 $C_3 = 0.997$) などと提案されている。本研究では Davies³⁴ の値を用いた。静電気力と抵抗力との 2 力が釣り合っ移動しているとすると、 $F_e = F_D$ を変形して次の式が得られる。

$$Z_p = \frac{v_d}{E} = \frac{C_c ze}{3\pi\mu d_p} \quad 2-15$$

また、強い静電場下では帯電粒子とガス分子間の相互作用が変化し、電気泳動速度と静電場の線形関係が得られなくなる。この相互作用の変化には帯電粒子の化学組成が関係しているといわれているが、未だに明確な答えが出ていない。多くの仮説で帯電粒子が強い静電場により過度に加速されることに起因すると考えられている。高速度での運動は、高温を意味し、温度の上昇により帯電粒子の構造が変化する、第三成分と反応が誘起されるなどが一因であるとも考えられている。また、高速で移動するため、ガス分子が帯電粒子と衝突した後、帯電粒子の表面から離脱する前に次のガス分子と衝突してしまうことが原因ともされている。このように、現象自体が非常に複雑なことに加え、電気移動度の変化も上昇、減少が予測できない。これは逆に、ある化学組成からなる帯電粒子の電場依存特性を調べれば、粒子の化学組成分析に用いることも可能になることを示しており、実際に静電場の強弱を用いた分析計として Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometer (FAIMS) などが開発され、爆弾・毒ガス平気などの嗅ぎ分けに用いられている事例もある³⁶⁻³⁸。

Table 2-2 Polarizability of gaseous molecules ³⁹.

Molecule	Polarizability, α [\AA^3]
Helium	0.208
Argon	1.664
Nitrogen	1.710
Oxygen	1.562
Carbon dioxide	2.507
Water	1.501
Ammonia	2.103
Nitrogen dioxide	2.910

2.3.2 微分型静電分級器 (DMA) の分級原理

微分型静電分級器では、Figure 2-2 の A、B で示される 2 固体面の間形成される静電場に対して垂直な方向に粒子を含まない清浄ガスを流し、片側の壁面 A 付近にのみ帯電粒子を含んだガスを流す (2 層流)。帯電粒子はガス分子の流れ方向に輸送されるとともに静電場方向に向かって動き、この軌跡は静電場強度および電気移動度に依存した形になる。B 側にスリットを設置すると、そのスリットにたどり着く電気移動度を持つ帯電粒子のみ取り出すことができる。このときの清浄ガスの流量を Q_{sh} 、エアロゾル流量を Q_a とすると、通常の DMA では流量比 Q_{sh}/Q_a が 5-20 の条件で運転されることが多い。また通常、 Q_a とスリットから取り出す流量は等しく設定され、それ以外の下流で回収されたガス (流量 Q_{sh}) は粒子を取り除いた後に、清浄空気として再度用いられる。一方、スリットから取り出された特定の電気移動度を持つ帯電粒子は、凝縮核計数器 (Condensation Particle Counter, CPC) やファラデーカップエレクトロメータ (FCE) などに導入され、個数濃度を計測する。静電場強度を変えながら計測することで、最終的に電気移動度分布ないしは式 2-15 を用いて粒子径分布が得られる。または、後段に質量分析計を取り付け、質量分布と衝突断面積の分布から得られる 3 次元情報を用いた分子構造の解析も行なわれている ¹⁸⁻²²。

一般的な電気移動度分析計の構造は平行平板型 ⁴⁰、円筒型 ⁴¹⁻⁴⁵、放射型 ⁴⁶⁻⁴⁹ の 3 つに分類され、中でも円筒型が現在最も普及している形である。平行平板型は壁面の影響を無視することができないデメリットがある。一方で、構造が簡易であることから小型 DMA の設計に用いられることがある ⁵⁰。また、de la Mora らの研究室でクラスター研究に用いられるこ

とが多いため ESI-DMA-MS 分析系やタンデム DMA を用いたフラグメントの解析⁵¹への適用例も報告されている。放射型 DMA は、近年、数 100 nm の比較的大きい粒子であっても分級でき、さらに分級性能の高い小型 DMA の基本構造として用いられている⁵²。

DMA の詳細な分級原理を説明するために代表例として Figure 2-2(b)に円筒管 DMA のモデルを図示する。モデルでは外管の内径および内管の外径がそれぞれ R_{out} および R_{in} 、分級部の長さが L で構成され、内筒に V_B の電圧が印加されているとする。このとき、分級部に形成される静電場は次の式で表される。

$$V = V_B \frac{\ln\left(\frac{R_{out}}{r}\right)}{\ln\left(\frac{R_{out}}{R_{in}}\right)} \quad 2-16$$

一方、電気移動度 Z_p をもつ帯電粒子の分級部内における r 座標および x 座標の時間変化は次のように表される。

$$\frac{\partial r}{\partial t} = Z_p \frac{\partial V}{\partial r} \quad 2-17a$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = U \quad 2-17b$$

ここで U は x 方向の流速を表している。これらの式から、破線のように分級される粒子の軌跡を導き出すため、 U を流路内の平均流速 $\langle U \rangle = Q/(\pi R_{out}^2 - \pi R_{in}^2)$ で表す。実際の U は r の関数になるが、分級される帯電粒子は流路を横断しているため、流路内の平均速度で近似できるものとした。従って、式 2-17b より、 x 方向 L だけ進むのに要する時間は $\pi L(R_{out}^2 - R_{in}^2)/Q$ となる。式 2-16 の r 微分を式 2-17a に代入し、 $r = R_{out} \sim R_{in}$ 、 $t = 0 \sim \pi L(R_{out}^2 - R_{in}^2)/Q$ の区間で積分・整理すると次の式が得られる。

$$Z_p = \frac{Q}{2\pi L V_{in}} \ln\left(\frac{R_{out}}{R_{in}}\right) \quad 2-18$$

この式は一般的に用いられている円筒型 DMA の電気移動度—印加電圧の関係式である。平行平板および放射型 DMA でもおおよそ同様に Z_p - V の関係が導出可能である。

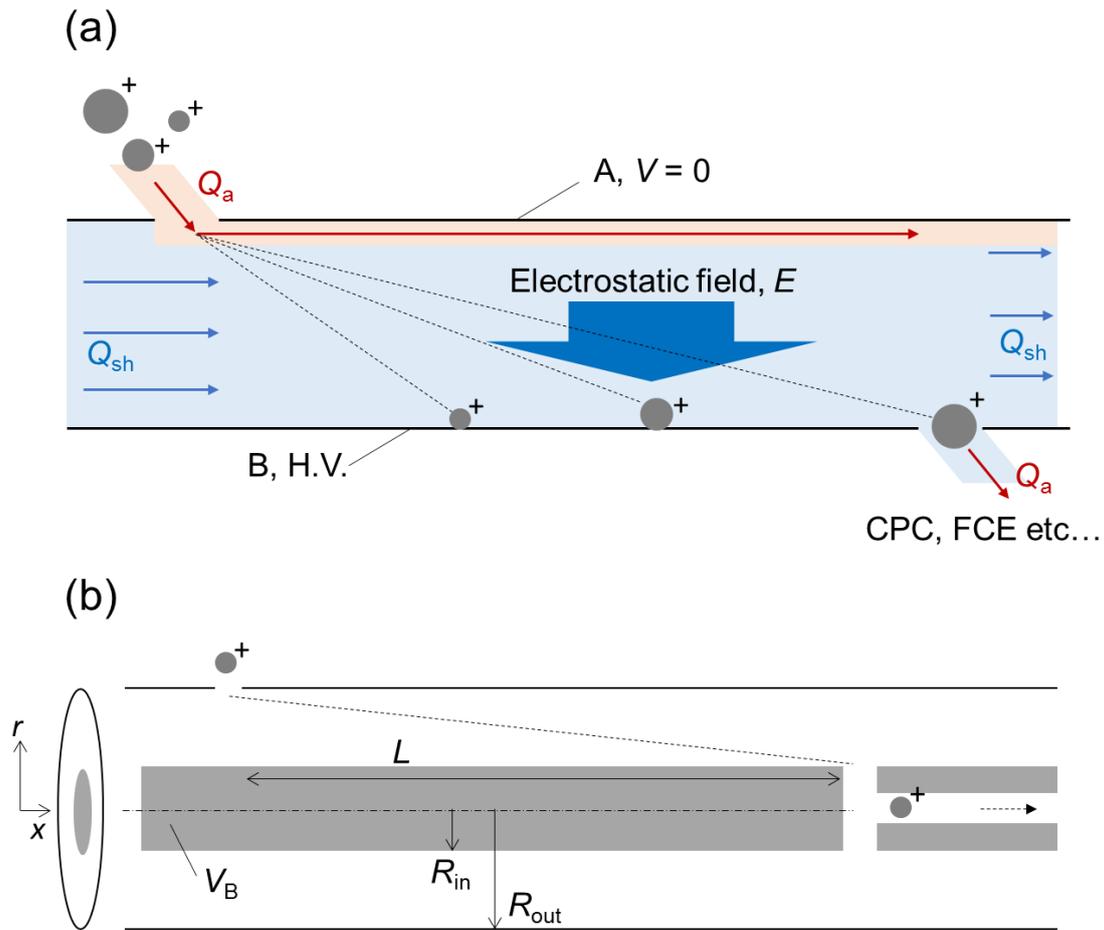


Figure 2-2 Schematic diagram of differential mobility analyzer, DMA (a) and Schematic of cylindrical type DMA (b). (a) high voltage is applied only on wall B, meanwhile A is grounded. The gas is flowing perpendicular to the electric field. The gas flowing part can be separated as aerosol flowing red region (near A wall) and sheath gas flowing blue region (other). Part of the flow near B wall and particle of specific electrical mobility is sent to particle detector, CPC or FCE etc. (b) the cylindrical DMA was composed of concentric cylinder which outer diameter of inner rod is R_{in} and inner diameter of outer rod is R_{out} . The charged particle is introduced from R_{out} and high voltage, V_B is applied on inner rod. Then, the particle close to inner rod and specific electric mobility of particle is taken out from slit located downstream slit (classified length is L).

2.3.3 DMA 研究の動向—性能向上と小型化

現在の DMA 関連研究の動向は、大きく高性能化と小型化の 2 つに分けられているといえる。高性能化方面の研究は古くから進められてきているため既に豊富な知見が得られている。DMA の性能は稼動粒子径範囲・分解能・応答速度である。まず稼動粒子径範囲は主に下限に注目している研究が多く、分子レベル (~1nm) までは分級できることが知られている。上限が注目されない理由としては、静電分級器を用いるためには前移処理として粒子を荷電しなければならないためである。粒度分布計測機として用いるのであれば散乱光強度から直接粒子径を求めることができるオプティカルパーティクルサイザーを用いられ、分級器として用いるのであれば、別の機械的な分級機構が働くサイズレンジになるためである (遠心力を用いたサイクロンなど)。これらと比べて荷電というステップが要求される静電分級は粗大粒子の分級器として選択しにくい。2 つ目の、分解能は基本的には清浄ガスとエアロゾルガスの流量比 (Q_a/Q_{sh}) をどこまで下げられるかによって決まるため、清浄ガスを大流量で流しても (レイノルズ数を大きくしても)、層流を維持できる装置構造の設計が行われてきた。最も広く用いられている市販の高分解能 DMA、Half-Mini ではレイノルズ数が約 20,000 でも層流を維持でき、分解能も 2 nm で 30 (peak voltage/FWHM) を得ることができる。最後の応答速度は近年のトレンドのひとつであり、分布の測定にかかる時間すなわち、分布の時間分解能の向上が目的である。Lorenzo らは 100 個の独立した検出器を設置して同時に大量に測定する装置開発に成功している⁵³。また、Amanatidis らの研究ではエアロゾルの流入位置ごとに流路長さを変えることで流入位置の違いによる応答時間差をなくし、時間分解能を向上させている⁵²。

こうした性能向上に関する研究が進められる一方で、2000 年代から小型化に取り組む研究が増え始めている。Mei らは円筒型で小型の DMA を作成し、正常に動作することを確認した⁵⁴。また、Kulkarni らは荷電装置・DMA・CPC をまとめ、全体の重量を 4.5kg に抑えたバッテリー駆動型のポータブル粒度分布計測システムを開発した⁵⁵。Liu らは平行平板型の DMA を用い、検出器として CPC の代わりに電流計を用いることで全体の重量が~1kg の大幅に小型化された粒度分布計測システムを開発し、センサーネットワークの構築への可能性を見出した⁵⁶。このほかの小型 DMA 関連の研究の狙いも同じく多点計測でのビックデータ収集に集まっている。また、3D プリンタを使った DMA 単体の軽量化も行われており、導電性が必要な部分に導電性スプレーを吹きかける樹脂製の DMA を作成して軽量 (150g) ・低コスト化することに成功している⁵⁷。しかし、導電スプレーのムラが分級部に凹凸を作るため、電圧—粒径の関係に多少の誤差が生じてしまうなど、性能面では改善の余地がある。

本研究室でも小型の DMA 開発に着手しており、ここからは、DMA 開発の具体例として、その装置構造および、分級メカニズムについて紹介する。近年の DMA 装置開発の多くにはシミュレーションによる内部の流体解析が付随している。本研究でも OpenFOAM を用いて流れ場および静電場の計算を行い、計算した場を自作の粒子軌跡計算コードと組み合

わせて、DMA 内部の粒子軌跡の計算を行なった。Figure 2-3 に(a)開発した小型 DMA の構造、(b)装置内部の流れ場構造（エアロゾル流量 0.3 L min^{-1} 、シース流量 1.5 L min^{-1} ）、(c)装置内部の静電場（ $V_{in} = 500 \text{ V}$ ）および、Figure 2-4 に 20nm 、 50nm の粒子を流したときの軌跡を示す。この DMA は円筒型で、(a)図中の破線は回転対称軸を表す。まず構造的に大きな特徴である流路の拡大部は、エアロゾル流入時の流れ場の乱れを改善するものである。既往の研究でも分級流路内に拡大・縮小を設置した DMA で正常に運転できることが確認できている。(b)の流路内部における流れ場を見ると、エアロゾルとシースが乱れることなく混合されている様子が見て取れる。また、その後 A の点における速度分布は円管内における完全発達流れを再現できており、ここでも乱れなく、層流で流れていることが確認できる。流出部においても、B 側に沿って流れる一部の流体のみが内側の出口から流出していく理想の状態を再現できている。次に、(c)に示す静電場については、a ~ g にそれぞれの地点における静電場を Figure 2-5 にプロットした。Figure 2-5 の実線は、 R_{in} を x の関数として式 2-16 に代入したときに得られる静電場を表している。e や g のように極端に構造が変化する位置においては理論とシミュレーションが一致しないものの、拡大部の静電場は式 2-16 で十分予測可能であることが示された。最後に、(d)の粒子軌跡は得られた流れ場、静電場に式 2-15 から得られる 20nm および 50nm の 1 価帯電粒子の電気移動度 Z_p を用いて次の式を解くことで算出できる。

$$v(t + \Delta t) = Av(t) + (1 - A)U(t) + (1 - A)\frac{F(t)}{f} \quad 2-19a$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + m\frac{v(t + \Delta t) + v(t) - 2U(t)}{f} + U(t)\Delta t - 2\frac{mF(t)}{f^2}\frac{1 - A}{1 + A} + \frac{F(t)}{f}\Delta t \quad 2-19b$$

$$A = \exp(-\zeta\Delta t) \quad 2-19c$$

$$f = \frac{3\pi\mu d_p}{C_c} \quad 2-19d$$

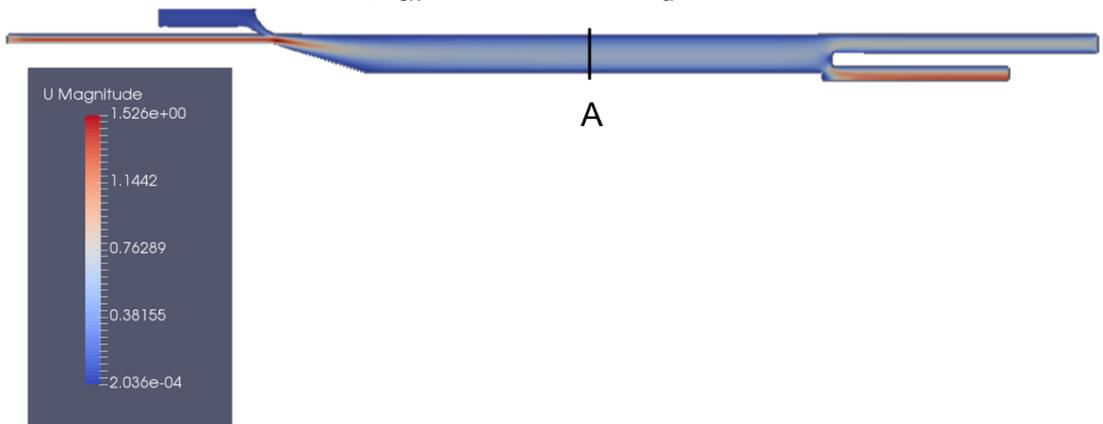
ここで f は friction factor を表す。それぞれの粒子径で、電圧を大きくするとともにより早く内筒にたどり着き、 50 nm の分級には 20 nm に比べてより高い電圧が要求される傾向が再現できている。また、その軌跡は Figure 2-4 のように直線ではないことが図から見て取れる。DMA 内部には速度分布が形成されていることから直線にならない。さらに、この軌跡計算から得られた電圧－電気移動度の関係は実験を良好に再現することから、シミュレーションが実験を正しく表し、DMA が正常に動作していることが証明された。一方、電圧－電気移動度の理論的な関係式は、分級部に拡大部を設けているため、 $U = \langle U \rangle$ の仮定が成り立たず、式 2-18 を直接用いることはできない。この DMA 用に補正を入れると、適用可能に

なるが、他の流路拡大・縮小型の DMA に適用することはできない。より簡易で様々な構造に適用可能な理論を構築することで、新奇な構造を持つ DMA の設計・開発が進み、DMA 性能・小型化の更なる発展が見込めるかもしれない。

(a) Schematic of developed DMA



(b) Simulated flow field ($Q_{sh} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$, $Q_a = 0.3 \text{ L min}^{-1}$)



(c) Simulated electrostatic field ($V = 1,000 \text{ V}$)

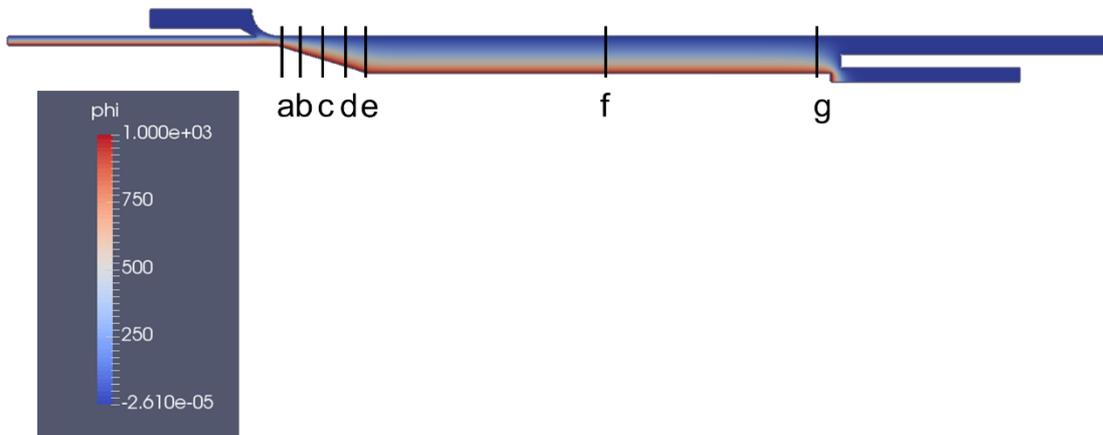


Figure 2-3 Schematic of developed small cylindrical type DMA (a), simulated flow field ($Q_{sh} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$, $Q_a = 0.3 \text{ L min}^{-1}$) (b) and simulated electrostatic field ($V = 1,000 \text{ V}$) (c). (a) the classifying region is composed of expanding and parallel flow parts. The introduced aerosol and sheath gas are mixed at the beginning of the expanding part to suppress the flow turbulence. (b) The color represents the magnitude of the velocity. The completely developed flow is observed at the point of A. (c) The color represents the height of the electric potential.

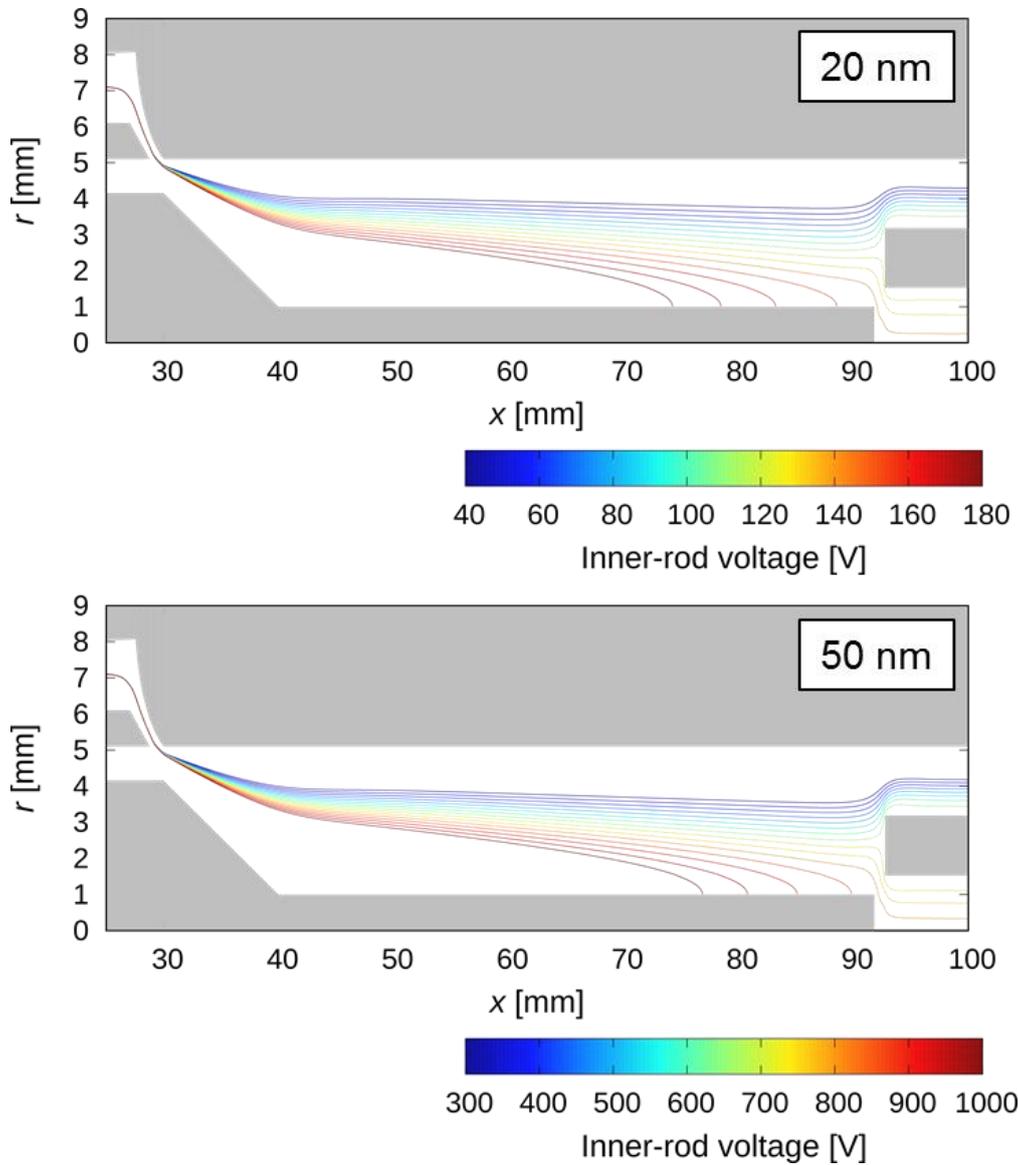


Figure 2-4 Trajectory simulation result of 20 and 50 nm singly charged particles, based on the equation 2-19. The simulation result shown in Figure 2-3(b) and (c) was utilized as a field information (flow field and electrostatic field). The gray filled parts are body of the DMA. The solid colored lines are showing the particle trajectories that the color meant difference of the inner rod voltage. The trajectory drift to inner rod faster with higher applying voltage. 20 nm particle can classify on smaller inner rod voltage than 50 nm.

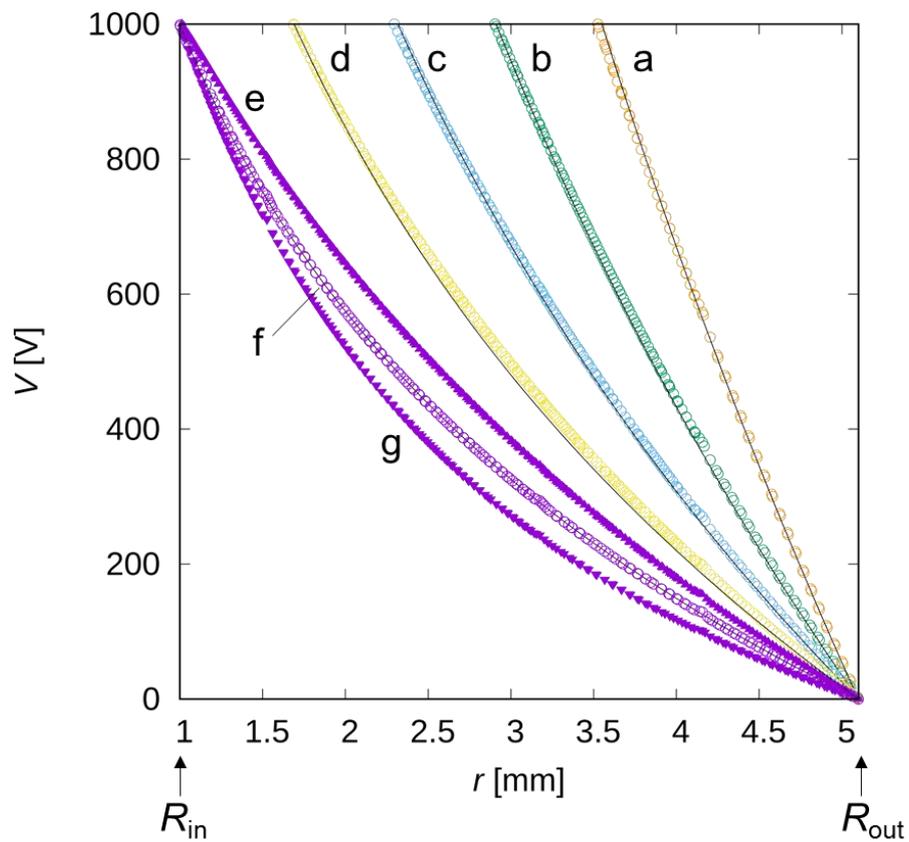


Figure 2-5 The relationships of simulated voltage and positions picked up from Figure 2-3(c). The plot shows the simulation results and the solid lines are predicted by the equation 2-16. The equation can reproduce the electrostatic field even if the flow channel is expanding. The difference of simulation and theory at e and g is caused by the un-predictable complex structure.

2.4 質量分析計 (MS)

質量分析法とは、イオン源によって生成されたイオンを質量 m と電荷数 z の比 m/z に分離し、検出することで、分子の質量分析を行う方法であり、同位体の質量やその存在比を測定する方法として、1800 年代後半から有機化学の分野で研究が行われてきた。しかし、1980 年代に研究が進められた ESI 法やマトリックス支援レーザー脱離イオン化法によって、たんぱくや核酸等をソフトにイオン化することが可能となり、生体高分子化合物の解析ツールとして飛躍的に発達した。

m/z を分離するアナライザの種類はその分離原理により区別され、四重極型、磁場型、飛行時間型、イオントラップ型、イオンサイクロトロン共鳴型が存在する。このアナライザはイオンが他の粒子に衝突し、分離が損なわれないよう、十分な平均自由行程を確保できる真空度に保たれており、四重極型質量分析計 (Q-MS) はその中でも比較的作動真空度が低くてすむため、装置への導入許容量を多くでき、大気圧下での作動する装置と組み合わせを構築しやすい。ここでは、その、四重極型質量分析計の分級原理について説明する。

Q-MS のアナライザは Figure 2-6 のように 4 本の平行なロッド上電極からなり相対する電極の極性を同じにして直流電圧 U と高周波交流電圧 $V\cos\omega t$ を重ね合わせた電圧を印加し四重極電場を形成している。ここで、 ω は角速度を表している。低い加速電圧で四重極ロッドに沿ってイオンを四重極電場に入射するとイオンは上下左右に振動しながら進むが、 $2U/V$ を一定に保ちつつ、電圧を変化させると以下の式で表される特定の $m/z = KV/r^2\omega^2$ を持つイオンのみが安定な振動運動をし、四重極を通り抜け、検出器で検出される。 K は定数、 r は電極間距離、を表している。一方、その他の m/z 値を持つイオンは振幅が大きくなり、発散して電極に衝突する、または、ロッドの外に飛び出し、検出されない。Q-MS では、このようにして分離が行われ、 m/z 分布を測定することが出来る。

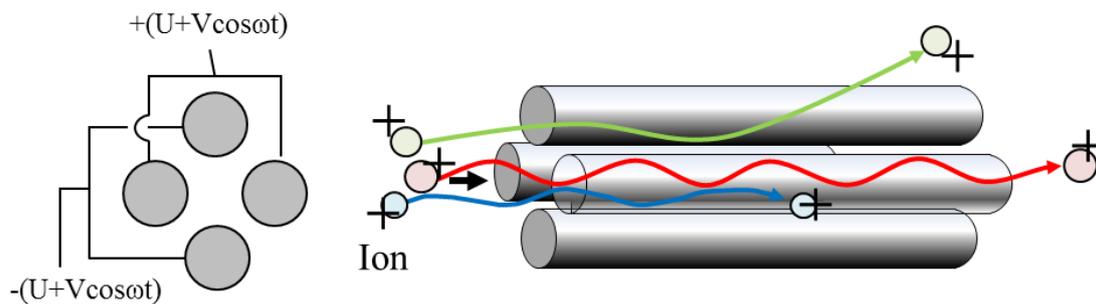


Figure 2-6 Schematic of quadrupole type mass spectrometer (Q-MS). Molecular ion is introduced to high frequency alternating voltage 4 rods. The ions are transported with vibrating and ion of specific mass-charge ratio, m/z can arrive to the detector (other is collide with poles or go out from poles).

2.5 ESI-DMA および ESI-DMA-MS を用いた構造解析

2.5.1 実験方法

静電噴霧法によって発生した PEG 分子イオンの帯電数分布と電気移動度移動度分布および、大気イオンとの再結合速度定数を Figure 2-7(a)および(b)で表す実験経路を用いて計測した。メタノールと水を 1 対 1 の比で混合した溶媒に平均分子量が 4,600 のポリエチレングリコールを 448 mM、さらにイオン化促進剤として酢酸アンモニウムを 11 mM 溶解したものを試料溶液とした。~2.5kV の直流高電圧が印加された内径 110 μm 、外径 240 μm の金属キャピラリーに、シリンジポンプを用いて試料溶液を 1.67 mL/min で導入した。このようにして得られる多価帯電液滴は 3.0 L/min の清浄乾燥空気（室温、大気圧）によって、静電噴霧チャンバのアウトレットまで輸送され、その輸送過程で蒸発・分裂を繰り返す。最終的に多価に帯電した PEG 分子イオンが残渣として得られる。

(a)の経路では、多価帯電 PEG 分子イオンを含むキャリアガスは最短距離で、微分型静電分級器（分級長 $L=1.8$ mm、内径 $R_{\text{in}}=25$ mm、外径 $R_{\text{out}}=33$ mm）に導入され、シースガス流量 128 L/min の運転条件下で電気移動度ごとに分級される。分級された分子イオンの濃度を凝縮核計数器（CPC、TSI 社製、モデル 3776）により計測し、電気移動度分布を得た。一般的な ESI-IMS では、検出器としてファラデーカップなどのエレクトロメータを用いることが多い。これは (1) 対象とする分子が CPC で検出不可能なほど小さいことが多いことに加え、(2) 静電噴霧法で発生した分子イオンがすべて帯電している、(3) エレクトロメータの流量が比較的可変しやすいことから、エレクトロメータによる検出が有利なことが多いためである。一方、ESI-IMS 本研究で用いた PEG の電気移動度径はおよそ 3.0 nm で、モデル 3776 の CPC で検出下限をクリアしている。

一方、(b)の実験経路では CPC の代わりに DMA の後段に DMA を設置し、DMA で分級される分子イオンの質量分布を分析した。得られる質量電荷比 m/z の分布から PEG の平均分子量 4,600 を用いて帯電数分布を予測できる。しかし、質量分析計は分析部が真空であるため、作動排気で DMA から送られてくるイオンのほとんどが捨てられてしまい、大気圧動作の CPC と比べるとイオンの検出効率が非常に低くなる。そこで、(b)の経路では、(a)では 3.0 L/min であったキャリアガスの流量を 10.0 L/min まで上げて、経路内の滞留時間を短くし、イオンの経路内損失を軽減している。キャリアガスの流量増加は DMA の分解能も悪くするが、分級されるモノマーイオンの中央値は 3.0 L/min のときと変わらなかったことから、キャリアガスの流量は発生した分子イオンの性質には大きく影響しないものとした。

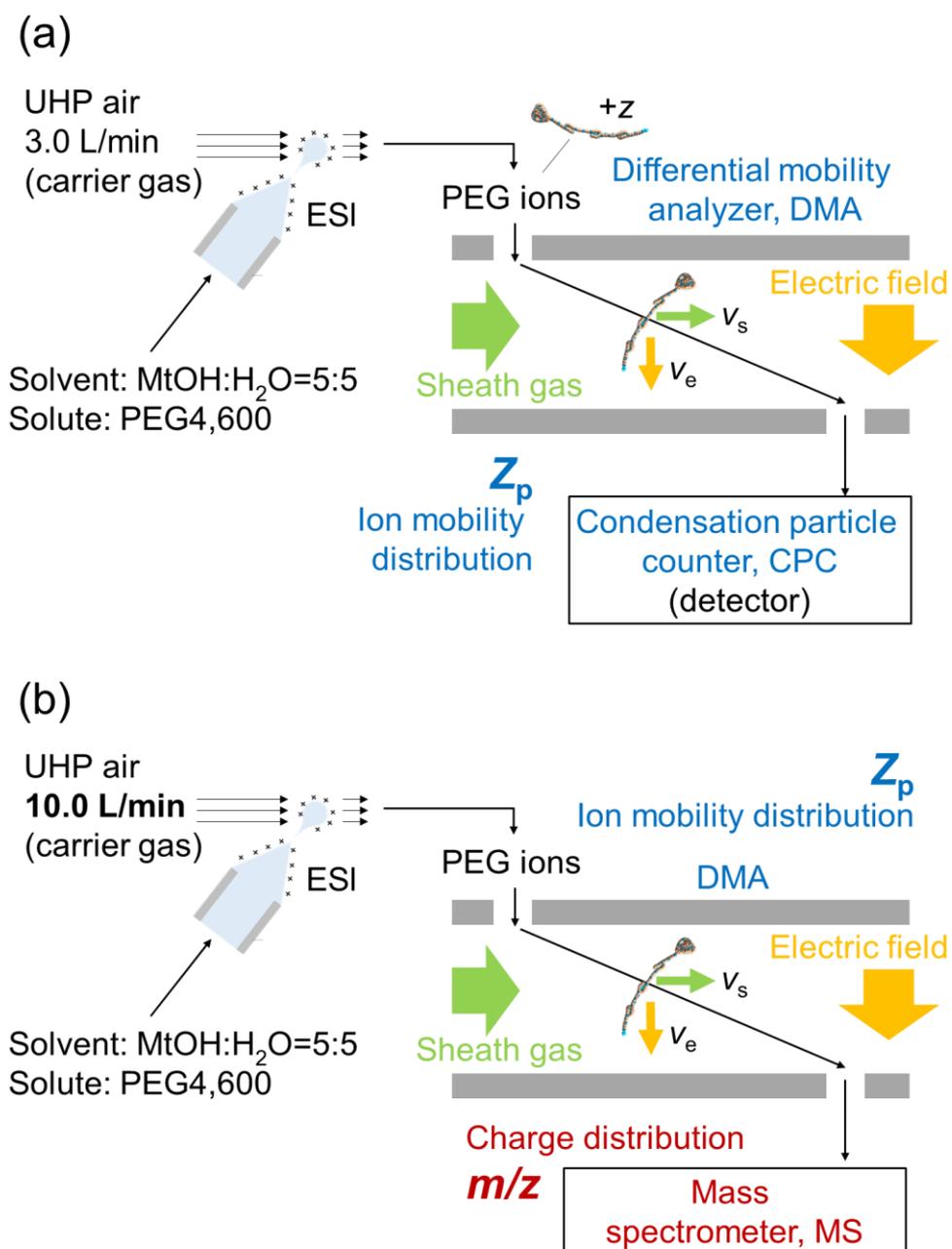


Figure 2-7 Experimental setup for measuring only ion mobility spectrum (a) and relation of ion mobility- m/z (b).

2.5.2 実験結果

Figure 2-8 に Figure 2-7(a)の ESI-DMA-CPC を用いて測定した初期電気移動度分布を示す。Figure 2-8 のスペクトルには 2 つのピークが確認され、これまでの計測から経験的に移動度の高いピークが PEG のモノマー由来であり、低い場所に見られるものは凝集体由来のものであることが多い²²。さらに我々のタンデム DMA を用いた先行研究の結果では、高移動度側のピークのサイズが既往の値と良好に一致している⁵⁸ ことからこの分類は妥当と考えられる。モノマーのサイズを用いて、形が変わらないまま帯電数のみが増えたと考えられると、モノマーピークの帯電数は 3 価帯電と予測できる。一方で、1 章で指摘したように構造も帯電数の関数になることを考慮すると、帯電数を断定することはできない。

そこで、Figure 2-9 に Figure 2-7(b)の ESI-DMA-MS を用いて測定した電気移動度と質量電荷比の 2 次元プロットを示す。色分けは質量分析計の検出信号強度を表す。図中の矢印で示した範囲は DMA-CPC で得られたモノマースペクトルの範囲を表しており、質量分析の信号強度が強くなっている領域とこの範囲がおおよそ一致していることから、DMA-MS 分析においても DMA-CPC と同じ分子イオンが分級できていることが分かる。若干縦にはみ出しているが、これは DMA の分解能を落とした影響だと考えられる。一方、平均分子量の 4600 を用いて予測した質量電荷比の値を図中の縦線で表す。構造が変化しないと仮定したときに算出された帯電数はおよそ 3 価帯電であったが、Figure 2-9 ではほとんど見えない程しか検出されず、予想よりも大きな帯電数の 4 から 7 価帯電が検出されている。また、質量分析で得られたスペクトル同士スペクトルの幅がモノマーの分子量 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} = 44 \text{ Da}$) と帯電数の比に等しくなるとして、帯電数の予測もできる。これも、平均質量を仮定したときつまりこの Figure 2-9 の縦線とほとんど同じ結果になるため、この 3~7 価という帯電数分布は妥当であると考えられる。

Figure 2-8 のモノマーピークは単峰性である一方で同じものを質量分析した結果からは広い帯電数分布が得られた。これは、Figure 1-3 で示したとおり、帯電数の増加とともに分子構造が徐々に伸長し、衝突断面積が大きくなることに起因する。帯電数の増加による電気移動度の上昇と、衝突断面積の増加による電気移動度の減少が同時に起きるため、伸張していく過程で電気移動度がほとんど一定の値を示しはじめ、DMA で分離できなくなるでなくなる。つまり、電気移動度分布単体では詳細な初期帯電数分布を求めることはできない。一方、このような複雑な分布であっても、質量分析計と移動度分析を組み合わせることで帯電数、分子量、衝突断面積の関係を同時に得ることが可能であることが示された。

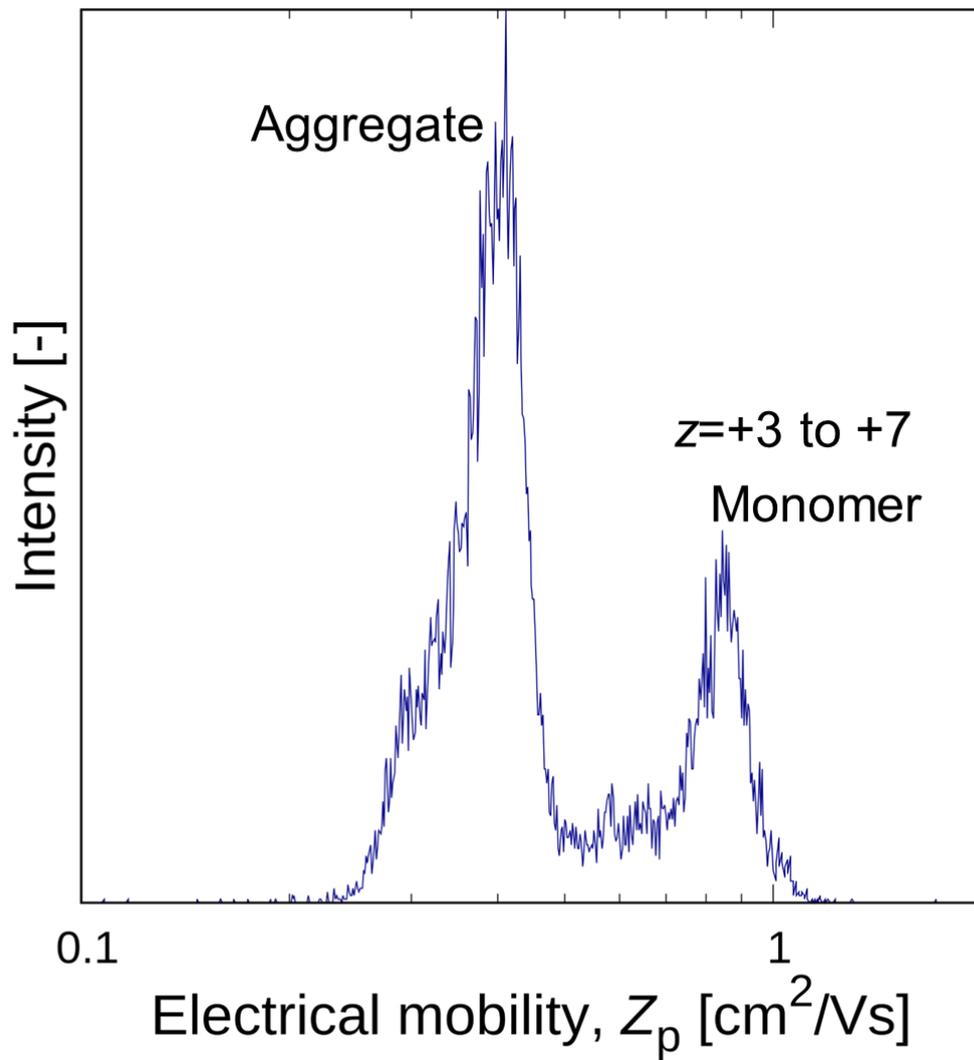


Figure 2-8 The electrical mobility distributions of electro sprayed PEG₄₆₀₀^{z+} ions. A first left peak is composed of aggregate and right one is monomer.

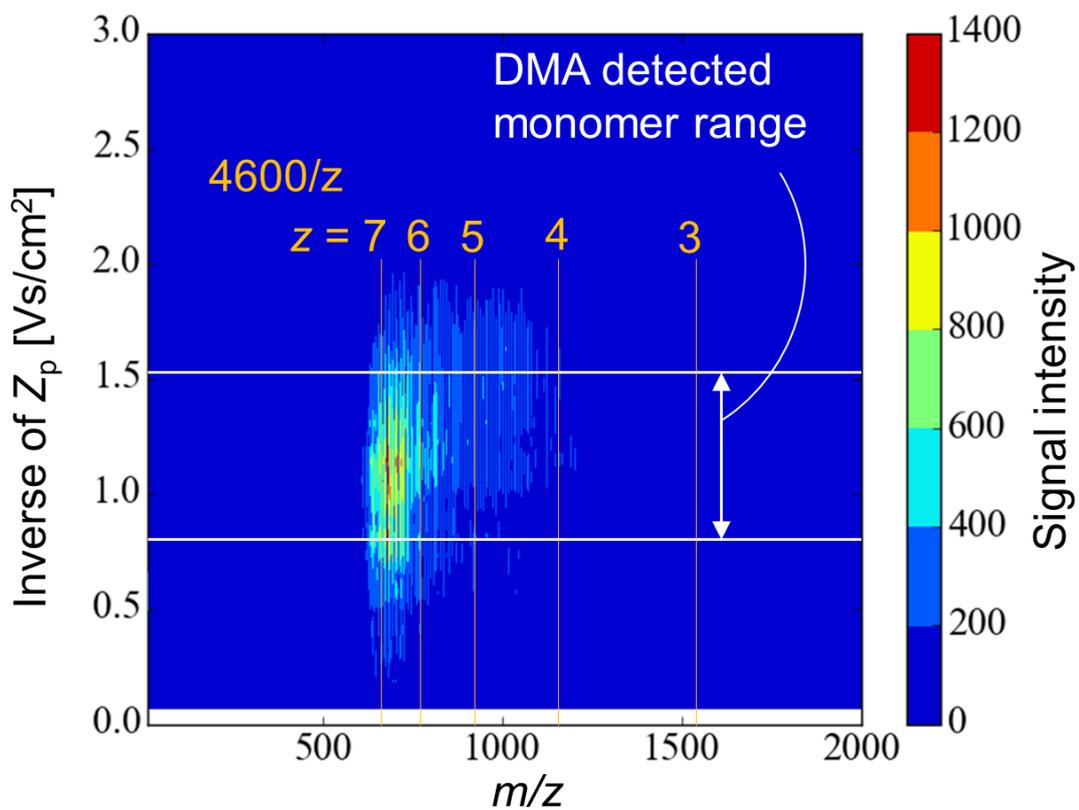


Figure 2-9 Experimental result of ESI-IMS-MS. *x*-axis is mass charge ratio measured by mass spectrometer and *y*-axis is inverse of ion mobility from DMA. Color shows the intensity of mass spectrometer signal.

2.6 まとめ

本章では、気相マクロ分子イオンの構造解析に用いられる静電噴霧法・微分型静電分級器・質量分析計の原理や研究動向についてまとめた。また、分子量が4,600のポリエチレングリコール(PEG)を気中イオンとして静電噴霧し、実際に構造解析を実施した。まず、微分型静電分級器と検出器として凝縮核計数器を用い、電気移動度を分析するとモノマーピークが1つだけ検出された。次に、質量分析計を用いて、電気移動度および質量と電荷数比の分布を計測すると電気移動度分析で見られたのモノマーピークのピークは+3から+7価に帯電したPEGイオンで検出されていることが示された。これは直鎖状のPEG分子イオンが帯電数の増加とともに伸張した結果、衝突断面積が増加し、+3から+7価帯電においてほぼ等しい電気移動度を持ったためであると示唆された。

3 分子動力学法を用いた電気移動度の推定

3.1 はじめに

2章の ESI-DMA-MS を用いた分析方法では基本的に帯電数、分子量および衝突断面積の情報が得られるが、これらから分子の3次、4次的な構造すなわちコンフォメーションを得ることはできない。そこで、ESI-DMA を用いたコンフォメーション解析は基本的に分子シミュレーションとセット行なわれ、ESI-IMS-MS で得られた帯電数および質量の情報を元に分子シミュレーションで分子モデルを再現する。ここで、作成した分子モデルの再現性を評価する必要であり、これが電気移動度や衝突断面積である。すなわち、分子モデルの妥当性を評価するために、分子シミュレーション上で電気移動度や衝突断面積を推定し、実験値と比較する必要がある。

これまでの分子シミュレーションを用いた電気移動度（衝突断面積）計算では分子構造固定モデルが用いられている^{20,32,59-62}。これは、分子構造が大きく変わらない微小粒子や、定温での分析に対しては計算コストの面で有利である。しかし、本論文で注目するようなマクロ分子イオンなどの粗大粒子の構造は時々刻々と変化しているため、これらの解析に対しては良い近似であるとはいえない。さらに、現在のイオン移動度研究が高電界強度・高エネルギーの方向へ進み、そのような非平衡系の高エネルギー場では分子は高温で、これも時間とともに注目系が変動するため、明示的に自由度を落として高速化した計算手法を用いることは適切でない。

そこで、本研究では構造の時間変化を考慮できる計算方法として、従来からある分子動力学法を用いた拡散係数の計算法に着目し、電気移動度計算への適用可能性を検討した。さらに直接的な計算方法として、静電場下における分子動力学シミュレーション法を用いた電気移動度の計算方法についても検討した。これら2つの分子構造変動計算モデルは、固定モデルと比べるとはるかに計算量が多くなる。その差は分子構造の計算時間そのものや、瞬間的には関係のないガス分子の計算を行なう必要があること、さらにはアンサンブルを正しく生成するための操作に起因する。こうした計算コスト面での不利を踏まえても近年の電気移動度分析で起きる現象を解明するために、分子構造変動モデルの開発が求められている。

3.1.1 分子シミュレーションと分子動力学法

分子シミュレーションとは限定された計算ドメイン内に原子を配置し、原子に働く相互作用を用いて、原子の挙動を解析する手法である。中でも分子動力学法は、原子の位置座標やエネルギーなどの“動的”な変化から、拡散係数⁶³、比熱^{64,65}、粘度⁶⁶および表面張力⁶⁷などの物性の推算、半導体材料の結晶成長やスパッタリングの過程の観察^{68,69}、金属微粒

子の衝突過程の解析など、観察が困難な現象の可視化・解析^{70,71}などを行なうために用いられている。また、近年、計算機の発達とともに注目が高まっている第一原理計算と比べると、分子動力学法は電子の動きを追うことができないため化学反応や原子内における分極などを（ReaxFF など力場によっては可能である）扱うことができない一方、計算速度の点では分子動力学法が有利である。このように、分子シミュレーションの中でも解析対象とする現象によって最適な手法は異なり、本研究では拡散係数など分子イオンの輸送物性の解析には分子動力学法がしばしば適用される。

分子動力学法では式 3-1 で表す Newton の運動方程式を基礎方程式とし、この時間積分によって原子の位置座標を更新する。

$$-\nabla\phi = m \frac{d^2 r}{dt^2} \quad 3-1a$$

$$F = -\nabla\phi \quad 3-1b$$

ここで、 ϕ は原子に働くポテンシャル、 r は原子の位置、 m は原子の質量、 t が時間、 F が力を表している。

3.1.2 時間積分

時間積分法として最も簡単なオイラー法は精度が悪く、微分方程式の数値解法として頻繁に用いられる（4 次）ルンゲ・クッタ法は 1 ステップ中で力の計算を複数回実行しなければならぬ上に、計算が長時間安定しない。そこで、分子動力学シミュレーションでは（速度）ベルレ法や予測子-修正子法が用いられることが多い。本研究でもこの 2 つの手法を用いて積分を実行している。例えば速度ベルレ法は分子動力学で最もよく用いられている時間積分法で、式 3-1 のテイラー展開を整理して、次のように時間発展させる。

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{F(t)}{m} \quad 3-2a$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{F(t) + F(t + \Delta t)\} \quad 3-2b$$

3.1.3 周期境界条件

分子動力学計算で統計的にマクロな物性を推算するためには十分な原子数が必要である。一方で、計算する原子の数の増大により計算量も増大する（特に工夫しない場合は原子

数の2乗に比例)。この問題を解決するため分子動力学法では、一般的に境界条件として周期境界条件を用いることが多い。周期境界条件で一辺の長さが L の注目セル内に N 個の原子を配置し、この注目セル周りに全く同じイメージセルがあるとする。例えば、注目セルの右側から飛び出した原子はイメージセルの左側から再流入する。この原子の流入操作を注目セルに対しても行くと、注目セル内の原子数を常に一定に保たれる。また、注目セルーイメージセル原子間の相互作用も計算を行なう。周期境界条件以外には境界から出た原子を計算から取り除く自由境界条件や、境界に壁を設置して反射させる壁境界条件が用いられることがある。自由境界条件は原子数の制御を明示的に行なわなければアンサンブルが生成できない、壁境界条件では壁面付近での原子における集合が問題になるため滅多に用いられない。

3.1.4 温度制御（カノニカルアンサンブル）

通常、式 3-1 の Newton の運動方程式を解いて得られるアンサンブルは定原子数・定エネルギー・定体積のミクロカノニカルアンサンブル（以降 NVE と呼ぶ）である。一方で、解析する現象（実験）は定温で起きていることが多いためカノニカルアンサンブルを生成するためには明示的な温度制御が必要である。ここでは温度制御法として最も簡単な速度スケールリング法⁷²および Nose-Hoover の方法⁷³⁻⁷⁵、さらに本研究で提案する境界速度スケールリング法について説明する。速度スケールリングと Nose-Hoover に関する説明は簡易的なもののみにとどめる。より詳細な一連のアンサンブル生成方法・導出方法は、解説記事などに詳細にまとめられている。

分子動力学では一般的な分子論と同様に原子の運動エネルギーから次の式を用いて、系の温度を求める。

$$\frac{3}{2} Nk_b T = \left\langle \frac{1}{2} \sum_i^N m_i v_i^2 \right\rangle \quad 3-3$$

ここで、 N は計算ドメイン内の原子個数、 k_b はボルツマン定数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)、 m_i および v_i が原子 i の質量および速度を表している。速度スケールリングでは式 3-3 により観測された温度 T が設定温度 T_{set} に無理矢理合わせるため、ループの終了時に次のように速度をスケールする。

$$v_i^* = v_i \sqrt{\frac{T_{\text{set}}}{T}} \quad 3-4$$

ここで計算される v_i^* はスケールされた温度として次からのステップに用いられることになる。このように非常に容易指定の温度に近づけることができるため、計算の準備段階で用いられることが多い。

次に Nose-Hoover の熱浴では、設定温度 T_{set} をもつ熱浴が計算領域に接触していると仮定し、熱浴と原子系間におけるエネルギーの受け渡しを考える方法である。このエネルギーの受け渡しを行なう自由度 s および熱浴の質量 W を用いると、熱浴を含めた系のハミルトニアンは次のように記述できる。

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} + \varphi(r) + \frac{P_s^2}{2W} + gk_b T_{\text{set}} \log s \quad 3-5$$

右辺第 1、2 項は物理系のハミルトニアンに相当し、3、4 項が熱浴を表している。また、 P_s は熱浴の自由度 s に対する正準共役な運動量で、 g は系の自由度を表す。 N 個の原子系では $g = 3N$ とする。一方、運動方程式は次の形で表すことができる。

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i} \quad 3-6a$$

$$\frac{dp_i}{dt} = F_i - \frac{P_s}{W} p_i \quad 3-6b$$

$$\frac{d(P_s/W)}{dt} = \frac{1}{W} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i}{m_i} - gk_b T_{\text{set}} \right) \quad 3-6c$$

この系における瞬間温度を T とすると、式 3-6c は次のように書き換えることができる。

$$\frac{d(P_s/W)}{dt} = \frac{gk_b}{W} (T - T_{\text{set}}) \quad 3-7$$

この式は Nose-Hoover による温度制御の温度制御方法よく表していて、瞬間温度が設定温度より大きい場合、 P_s/W は増加する。 P_s/W が 0 より大きくなると粒子が減速をはじめ、やがて瞬間温度は設定温度よりも小さくなる。この操作の繰り返しによって、系の温度は一定に保たれる。

最後に、本研究で提案する温度制御法である境界速度スケーリング法について説明する。本研究では基本的に計算ドメインの中心に注目粒子（分子イオン・クラスターイオン）を配置し、その粒子の挙動を解析している。例えば、イオンの気相中での拡散係数や移動速

度から移動度の推算や、イオン間の衝突速度定数の推算などである。このとき、計算ドメインに外力を作用させることがあり、この外力は計算系の温度上昇に繋がる。そこで、Nose-Hoover のように熱浴をつけて、エネルギーを外界に放出する必要があるが、従来の温度制御法は全体の温度を制御してしまうため、注目粒子・イオンの温度（速度）にまで制御が及ぶ。実際の系では雰囲気は定温だが、粒子やその周りの温度は上昇する。従って、シミュレーション内でもこれらの局所的な温度上昇を許容しながら、系全体の非現実的なエネルギー上昇を抑える必要がある。そこで本研究では粒子からある一定距離離れた雰囲気分子の速度を Maxwell-Boltzmann の速度分布でスケールリングする方法を開発した。まず、Maxwell-Boltzmann 速度分布関数は次の式で与えられる。

$$f(v) = \sqrt{\frac{m_{\text{gas}}}{2\pi k_b T_{\text{set}}}} \exp\left(-\frac{m_{\text{gas}} v^2}{2\pi k_b T_{\text{set}}}\right) \quad 3-8$$

v_{th} が速度、 m_{gas} はスケールするガス分子の速度を表す。一方、多くの場合は、ガス分子の速度は解析対象とする粒子よりも速いことが多い。この場合、ガス分子が粒子速度の大きいガス分子が粒子から遠ざかる（または粒子に近づく）確率が高くなる。この確率すなわち粒子へ流入するフラックスを考慮した分布関数は次の式で与えられる。

$$f(v) = \frac{v}{\langle v \rangle} \sqrt{\frac{m_{\text{gas}}}{2\pi k_b T_{\text{set}}}} \exp\left(-\frac{m_{\text{gas}} v^2}{2\pi k_b T_{\text{set}}}\right) \quad 3-9$$

$\langle v \rangle$ は速度の平均値で、本研究では平均熱運動速度を与えた。実際に境界速度スケールリング法を使うときには、時間積分において、初めに粒子の位置を更新し、粒子の移動に伴うリスケーリングを式 3-10 により行なう。次に、ガス分子の位置を更新して、ガス分子自身の移動によるリスケーリングを式 3-12 に従って実施する。これにより、粒子速度とガス分子の速度の大小関係に関わらず、温度を一定に保つことが可能になり、計算中で局所的な温度上昇を許容できるようになる。

3.1.5 ポテンシャル関数

本研究で用いたポテンシャル関数は Lennard-Jones ポテンシャル⁷⁶（ファンデルワールス力）、静電ポテンシャル（クーロン力）、調和振動子ポテンシャル（結合・角・二面角）および Tersoff ポテンシャル⁷⁷ である。Lennard-Jones ポテンシャルと静電ポテンシャルは 2 体ポテンシャルと呼ばれるものであり、その 2 体間に働くポテンシャルが周りの影響を受

けないと仮定できる場合に用いられる。本研究のシミュレーションの多くはこの 2 体ポテンシャルを中心に設計している。また、調和振動子ポテンシャルは生体高分子を扱う AMBER、CHARMM、OPLS、Dreiding 力場など多くの力場で用いられ、結合、角、結合のねじれによるポテンシャルを表す。また、2 原子間の相互作用に第 3 体以降の原子の存在が影響するよう設計されたポテンシャルを多体ポテンシャルとよび、Tersoff ポテンシャルはこの多体ポテンシャルに分類される。Tersoff ポテンシャルは Si や C などに用いられ、ダイヤモンド、カーボンナノチューブといった結晶構造をも再現することができる。ここではこれらのポテンシャル関数の構造を紹介していく。

原子間に Lennard-Jones 6-12 型ポテンシャルと静電ポテンシャルが働く場合、原子 i に働くポテンシャルは次の関数で表すことができる。

$$\Phi_{\text{LJ-coul}} = \sum_{j \neq i} \epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad 3-10$$

r_{ij} は原子間の距離、 σ_{ij} および ϵ_{ij} は Lennard-Jones ポテンシャルパラメータを表し、物理的には σ_{ij} が 2 原子間の衝突距離を、 ϵ_{ij} がポテンシャルの深さを意味し、 q が各原子の部分電荷を、 ϵ_0 が真空の誘電率を表している。Lennard-Jones ポテンシャルはヘリウムやアルゴンなどの希ガスのファンデルワールス力を良く表現できる。比較的簡単な関数系であるため、力の計算のための微分が容易であるため、分子動力学シミュレーションでは最もよく用いられるモデルポテンシャルである。また、イオンが気相中に浮遊しているとき、イオンが媒体ガス分子の電荷を誘起して、その誘起電荷とイオンがもともとつ電荷間に距離の 4 乗に反比例する引力が働く。この影響を考慮したポテンシャルとして次の式で表される Lennard-Jones 4-6-12 ポテンシャルがイオン移動度研究でしばしば用いられる。

$$\Phi_{4-6-12} = \sum_{j \neq i} \epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 - \frac{\alpha q_i^2}{8\pi\epsilon_0 r_{ij}^4} \right\} \quad 3-11$$

このほかにも誘起電荷に誘起された電荷などを考慮する場合もあるが、今回はその影響はイオン誘起力と比べると非常に小さく、無視できるものとした。

分子動力学法で生体分子やポリマーなどを扱う場合、結合、角および二面角ポテンシャルとして調和振動子型のポテンシャル関数が一般的に用いられる。ポテンシャル関数はそれぞれ次のように表される。

$$\Phi_{\text{bond}} = \sum_{\text{bond}} K_{\text{bond}} (r_{ij} - r_0)^2 \quad 3-12$$

$$\Phi_{\text{angle}} = \sum_{\text{angle}} K_{\text{angle}} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad 3-13$$

$$\Phi_{\text{dihedral}} = \sum_{\text{dihedral}} K_{\text{dihedral}} \{1 + d \cos(n\phi_{ijkl})\} \quad 3-14$$

ここで、 K はそれぞれのポテンシャルにおけるエネルギー一定数を表し、 r_0 は平衡結合長さ、 θ_{ijk} は原子 i, j, k がなす角度、 θ_0 はその平衡角、 d, n がポテンシャルパラメータを、 ϕ_{ijkl} が i, j, k, l がなす二面角を表す。この調和振動子ポテンシャルはバネエネルギーのように考えることができる。例えば結合ポテンシャルの場合は自然長 r_0 バネ定数 K_{bond} と同じ形で表される。バネポテンシャルの解法が広く知られているため、微分も容易にでき、計算も高速である。一方で、簡易なモデル式であるため、平衡（結合、角、二面角）から遠ざかるときの近似が悪い。これに加えて共有結合の解離を再現することもできないなどの欠点がある。

Tersoff ポテンシャルは共有結合型原子（例えば Si や C）のポテンシャル関数として最も一般的に用いられており、次のように Morse 型のポテンシャルで表される。

$$\Phi_{\text{Tersoff}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} f_C(r_{ij}) \{f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})\} \quad 3-15a$$

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) \quad 3-15b$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad 3-15c$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r - R}{D}\right), & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases} \quad 3-15d$$

$$b_{ij} = (1 + \beta_i^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad 3-15e$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp\left\{\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3\right\} \quad 3-15f$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2} \quad 3-15g$$

右辺 f_R の項が斥力、 f_A の項が引力を表し、 b_{ij} が多体効果を表している。多体項が件数系に含まれているため、Tersoff ポテンシャルの微分系はかなり複雑になる（本章最後の付録に記す）。本論文内では Si に Tersoff ポテンシャルを適用し、ポテンシャルパラメータは Tersoff(C)として知られている値を用いた。このポテンシャルパラメータは結晶格子定数や表面力および弾性の再現性は良いものの、融点を正しく与えることができない、他のポテンシャルパラメータと比較して扱う相互作用の距離が短いなどの欠点が存在する。一方、本論文内で詳細な関数を記さないが Stillinger-Weber ポテンシャル⁷⁸も Si 結晶に頻繁に使われるポテンシャルパラメータである。Stillinger-Weber は融点の再現性は良いものの、Si 単原子あたりのエネルギーが第一原理計算の結果と一致しない。これら二つに加えて、ポテンシャル関数自体や、パラメータの最適化が近年まで続けられているが、すべての物性を再現することは未だ不可能である。従って、多体ポテンシャルだけに限らないが、計算条件に合わせたポテンシャル関数・パラメータの選定が必要である。

3.2 分子構造固定モデルを用いた衝突断面積の推定

先述したように実験的な計測だけでは衝突断面積を推定することはできないため、シミュレーションにより分子モデルを作成して構造を予測する必要がある。予測した分子モデルの妥当性は、そのモデルを用いた分子シミュレーションから得られる衝突断面積を実験結果と比較して保証する。この分子シミュレーションを用いた衝突断面積の予測法には projection approximation(PA)、projection super-position approximation(PSA)、elastic hard sphere scattering(EHSS)、diffuse hard sphere scattering(DHSS)、trajectory method(TM)がある。これらの方法はイオン移動度研究で広く用いられている移動度計算オープンソースソフトウェアの MOBCAL^{60,61} や IMoS^{20,32,59} にインストールされ、多くの実験結果との比較により、その有用性が確かめられてきた。一方で、これら現行の計算モデルは解析する分子の構造を固定しており、実際のガス分子一粒子間の相互作用を再現できていない。小さい分子量の分子イオンは構造が大きく変化しないため、この分子構造固定の合理性は保たれるが、分子量が大きく自由度の高い分子イオンへの適用は疑うべきである。IMoS 開発者の Larriba らの論文⁷⁹内でもより正確な計算には分子の自由度を考慮する必要があると述べられている。さらに、高い静電場や温度変化などで起きる変形・ガス分子の凝集などの複雑な現象を解析することも難しい。以下にそれぞれの計算方法の違いを示す。

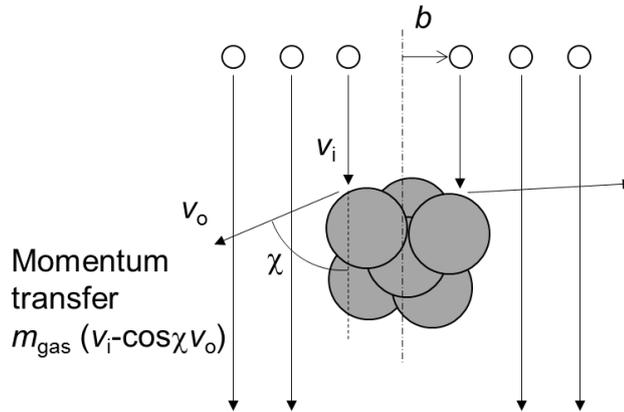
Figure 3-1 に示すようにすべての計算方法で図のようにある角度から粒子に衝突するガス分子から粒子への運動量移行を考え、この運動量の移行から抵抗力を計算し、衝突断面積を得ることができる。粒子のモデルは NVT アンサンブルを用いて、注目温度における安定化構造を作成しインプット構造として用いられることが多い。運動量移行の計算で、問題となるのがガス分子と粒子の反射モデル (Reflection model) で、この反射モデルによって図中の χ が異なり、正確な運動量移行を再現するには正しいモデルの選択が必要である。

まず、PA 法や PSA 法では衝突は図に表すような投影面と起きていると仮定され、最小衝突パラメータ b_{\min} が見積もられる。ある方向からは b_{\min} で近づいてくるガス分子は必ず衝突することから衝突断面積は πb_{\min} とすることができる。これをあらゆる角度から実行して得られる衝突断面積の平均をとる手法が PA 法または PSA 法である。この手法は最も高速かつ直感的に衝突断面積を計算できる手法であるが、必ず衝突する衝突パラメータから衝突断面積を定義するため、実際の Ω よりも小さい値を見積もってしまう。また、衝突断面積の本来の定義として必要であるガス分子と粒子間の運動量のやり取りを完全に無視することから本質的に正しい方法ではないといえる。

次に、EHSS や DHSS 粒子を構成する原子を剛体球とみなし、衝突後は鏡面反射するといったモデルである。この問題点は粒子近傍で働くポテンシャルの影響を完全に無視して運動量交換を計算している点であり、ポテンシャルが働いていると粒子軌跡は変化し、鏡面反射ではなくなる。また、粒子の近傍に働く大きな斥力を無視することで、反射後のガス分子が粒子の別の場所に複数回衝突して実際とは全く異なる方向に散乱する。これによって実際よりも大きな衝突断面積を算出することが多い。鏡面反射モデルを改善したものが DHSS で一部のガス分子 (91%) の反射を拡散反射として、反射方向および反射速度 (Maxwell-Boltzmann 分布) に乱数を与えることで、実在気体の振る舞いに近づけるといった取り組みも行われている。

最後に TM 法はガス分子と粒子間に働くポテンシャルを分子動力的に解く方法で、反射角度を明示的に制御していないことから人工的な加工が最も入りにくい現実的な解析法である。一方、紹介したモデルの中で、最も計算に時間を要する手法でもある。

Calculation concept



- (a) PA, PSA
- (b) EHSS (100% elastic),
DHSS (9/91% elastic/diffuse)
- (c) TM (Lennard Jones 4-6-12)

Reflection models

<p><i>PA</i></p>	<p><i>Elastic, specular</i></p> <p>$v_i = v_o$</p>
<p><i>Diffuse</i></p> <p>$v_i \neq v_o$</p>	<p><i>LJ 4-6-12</i></p>

Figure 3-1 Concept of the predicting the collision cross section (or mobility) using structure fixed molecular simulation. Upper panel shows the concept of these simulations. The momentum transfer is calculated from the difference of initial velocity and reflected velocity. Lower panel shows the reflection models used to calculate the reflection angle and velocity.

3.3 MD シミュレーションを用いた拡散係数の計算

アインシュタインの関係式 $D = Z_p k_b T / ze$ が成り立つ弱い静電場強度下では、式 2-4 と拡散係数から電気移動度の推定、さらに式 2-11 から衝突断面積を推算することができる。ここでは MD シミュレーションを用いたマクロな物性値の推定として拡散係数の推定法の適用可能性について検討する。まず式 3-1 と同様に運動方程式を考えるが、粒子に働く力をマクロな視点から、抵抗力 $-3\pi\mu d_p v / C_c$ (ストークス領域) と R で与えられるランダム力が働いているとする。

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = -fv + R \quad 3-16a$$

この方程式は Langevin 方程式⁸⁰と呼ばれるもので、粒子のランダム運動をシミュレーションする際の基礎方程式などに頻繁に用いられている。ラプラス変換—逆ラプラス変換を用いて Langevin 方程式の解は次のように得られる。

$$v(t) = \exp\left(-\frac{f}{m}t\right)v(0) + \frac{1}{m} \int_0^t \exp\left\{-\frac{f}{m}(t-t')\right\} R(t') dt' \quad 3-17$$

上式の右辺第 1 項は初期速度 $v(0)$ の減衰を表し、第 2 項はランダム力によって生成された速度を表す。既出の式 2-19 はこの式からランダム力を取り除いて、速度場を考慮した上で、差分化したものである。ランダム力を考慮したまま差分化すると粒子のランダムウォークが再現できる。次に、両辺に初速度 $v(0)$ をかけて速度自己相関関数の時間平均を取る。

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \exp\left(-\frac{f}{m}t\right) \langle v(0)v(0) \rangle + \left\langle \frac{v(0)}{m} \int_0^t \exp\left\{-\frac{f}{m}(t-t')\right\} R(t') dt' \right\rangle \quad 3-18$$

ここで、 R の 1 次の項を含む右辺第 2 項は 0 で近似できる。さらに、右辺第 1 項を $3k_b T / 2 = mv^2 / 2$ によって変形して次式を得る。

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{3k_b T}{m} \exp\left(-\frac{f}{m}t\right) \quad 3-19$$

区間 $t = 0 \sim \infty$ で両辺の時間積分をとる。

$$\int_0^{\infty} \langle v(t)v(0) \rangle = \frac{3k_bT}{f} \quad 3-20$$

拡散係数は $D = k_bT/f$ として表すことができるため、これを用いて式 3-20 を D について整理する。

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v(t)v(0) \rangle \quad 3-21$$

このようにして分子動力学計算で得られる速度から、速度自己相関関数 (Velocity auto-correlation function, VAF) を用いて拡散係数を推測できる。

一方、アインシュタインの関係式より、1 次元的な変位の 2 乗平均 $\langle x^2 \rangle$ (平均 2 乗変位、Mean square displacement、MSD) は拡散係数と観測時間の積 Dt で与えられる。従って分子動力学計算の任意の時間 $t \sim t + \Delta t$ における変位 $x(t) - x(t + \Delta t)$ から拡散係数を次のように見積もることもできる。

$$D = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{2\Delta t} \int_0^{\infty} \langle \{x(t) - x(t + \Delta t)\}^2 \rangle \quad 3-22$$

3 次元では、次の式で表すことができる。

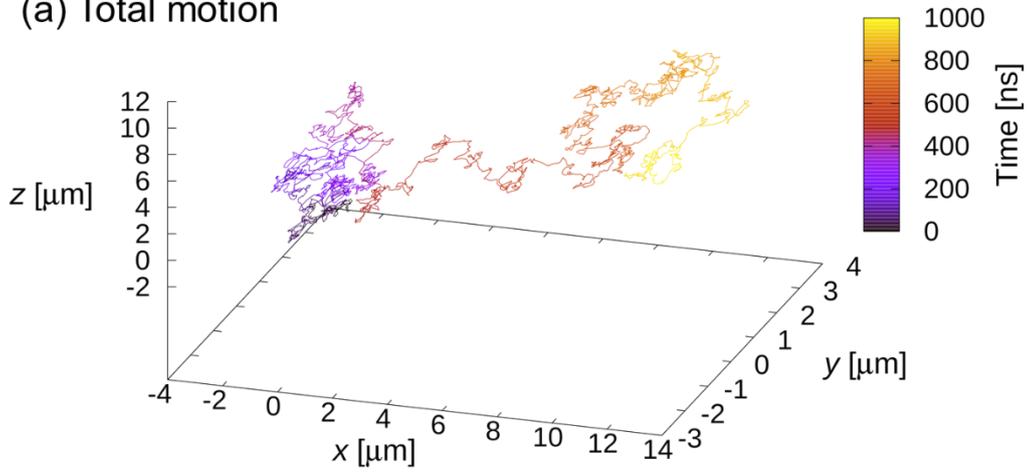
$$D = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{6\Delta t} \int_0^{\infty} \langle \{r(t) - r(t + \Delta t)\}^2 \rangle \quad 3-23$$

このようにして分子動力学計算の速度および位置情報から式 3-21、3-23 を用いて拡散係数を得ることができる。しかし、いずれの式にも含まれる時間の無限を、実際の計算における有限時間から定義しなければならない。分子動力学法を用いた拡散係数推算では、この $t \rightarrow \infty$ は VAF が 0 に収束する時間、および MSD の傾きが一定になる時間として定義される。また、この方法を用いて計算できる拡散係数は自己拡散係数であり、本研究で目指す相互拡散係数 (粒子のガス分子に対する拡散係数) そのものではない。しかし、本研究がターゲットとしている気相中における粒子はガス分子に対して十分低濃度であるため、分子動力学計算でも媒体分子 1000 以上に対して粒子 1 つで計算を実行している。無限希釈された物質の自己拡散係数は相互拡散係数に等しいものと近似できるため、得られる拡散係数は相互拡散係数として扱えるとした。

一方、1 つの計算系で 1 つの粒子のみの挙動を追うため、十分な統計量を確保するには工夫が必要である。この問題解決のため分子動力学法を用いた拡散係数の計算では時間区

間 $t \sim t + \Delta t$ の始時間 t のみを Δt^* だけずらして、平均を計算するといった操作が行なわれる。例えば、Figure 3-2 は Ar 分子の Ar ガス中における変位を表している。(a)の実線は Ar ガス中における 1 つの Ar 分子の軌跡を表し、線の色で時間を表している（明るい色ほど、時間発展していく）。(b)は(a)のプロットから x, y, z 方向の時間変化を観察した結果である。に着目したときのこの結果から、トータル $1 \mu\text{s}$ の計算に対して $0 \sim \Delta t, \Delta t^* \sim \Delta t^* + \Delta t, \dots, n\Delta t^* \sim n\Delta t^* + \Delta t$ の $n + 1$ 個の区間においてそれぞれ 2 乗変位を計算して、平均すると Figure 3-3 が得られる。Figure 3-3(b)は同様の操作を速度に対して行なったものである。式 3-23 の定義より Figure 3-3(a)の傾き $d(\text{MSD})/dt$ の $1/6$ および Figure 3-3(b)の積分値を $1/3$ した値からそれぞれ拡散係数が求まる。このとき求めた Ar の拡散係数は $0.183 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (MSD)および $0.182 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (VAF)であり、文献値 $0.185 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ との良好な一致を確認した (VAF の積分法として本研究ではシンプソン公式を採用した)。このとき、MSD から求めた拡散係数と VAF から求めた拡散係数がおおよそ一致することが十分な統計量を確保できていることの証明になる。また、 x, y, z それぞれの方向の MSD から式 3-22 を用いて拡散係数を算出することもできる。この各方向の拡散係数との一致も統計量の確認に使われる。さらに、この x, y, z それぞれの方向への拡散係数の差を確認することで、ある一方向への異常加速を検知することもできる。この異常加速は (溶媒) ガス分子をの数が十分でないときに起きるため、一方向への加速を検出した際はガス分子の数を増やすことで解決できる可能性がある。または、境界条件として境界速度スケーリング法を用いると、ガス分子が一方向にまとまって加速しにくくなるため、異常加速は観測されにくくなる。Table 3-1 に本手法を用いて算出した拡散係数およびその参照値を示す。

(a) Total motion



(b) Time development on x,y,z direction

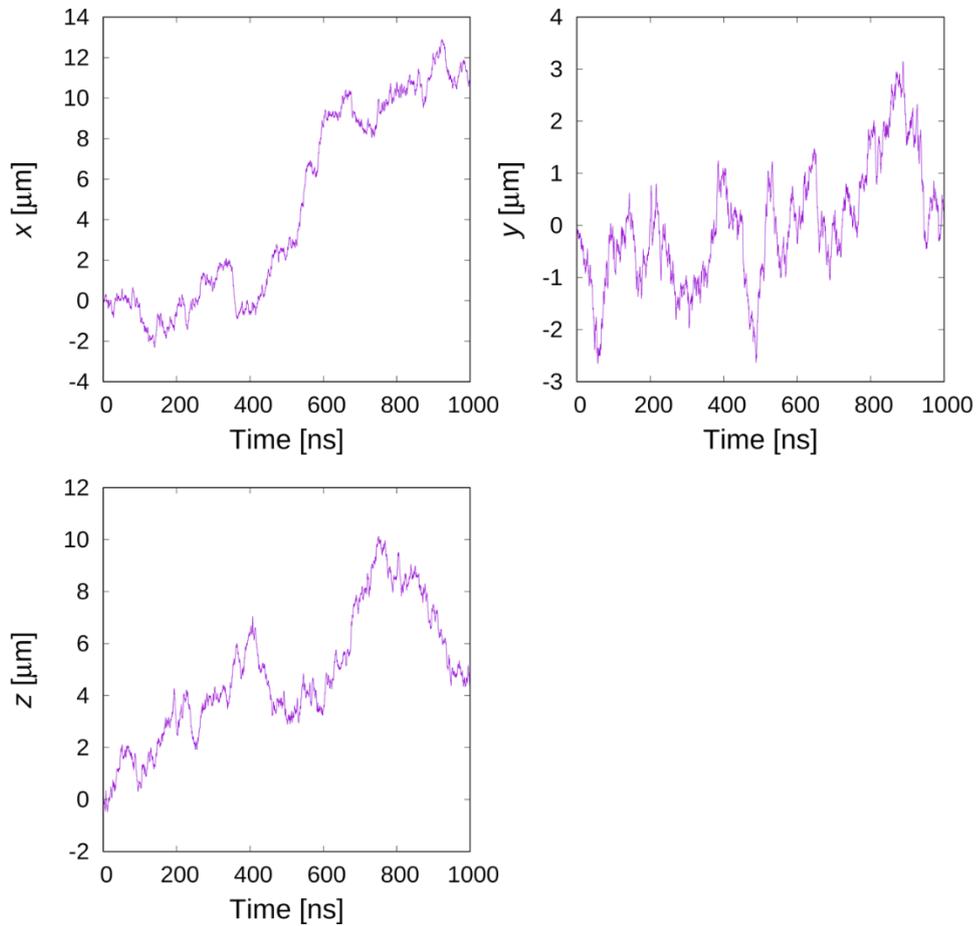
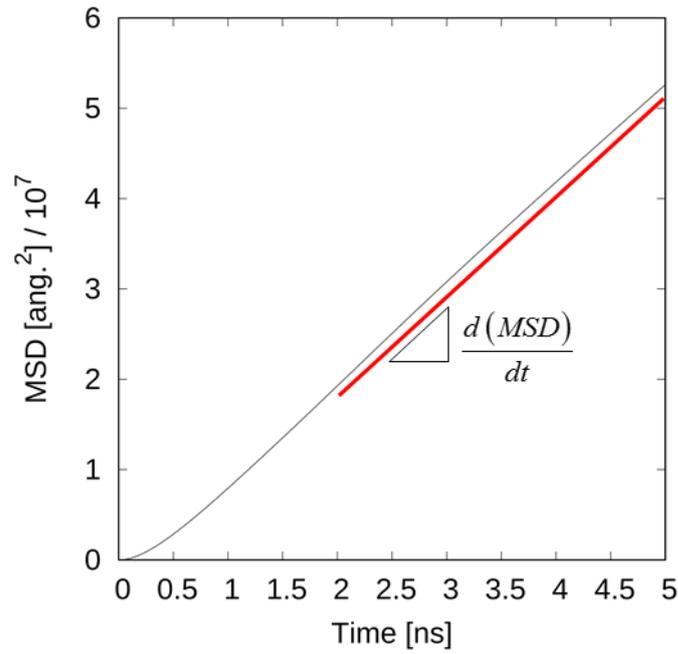


Figure 3-2 Trajectory of an Ar in Ar gas (a) and time development of on each direction (b). Color bar in (a) shows time: the color is getting lighter with developing time.

(a) Mean square displacement



(b) Velocity auto-correlation function

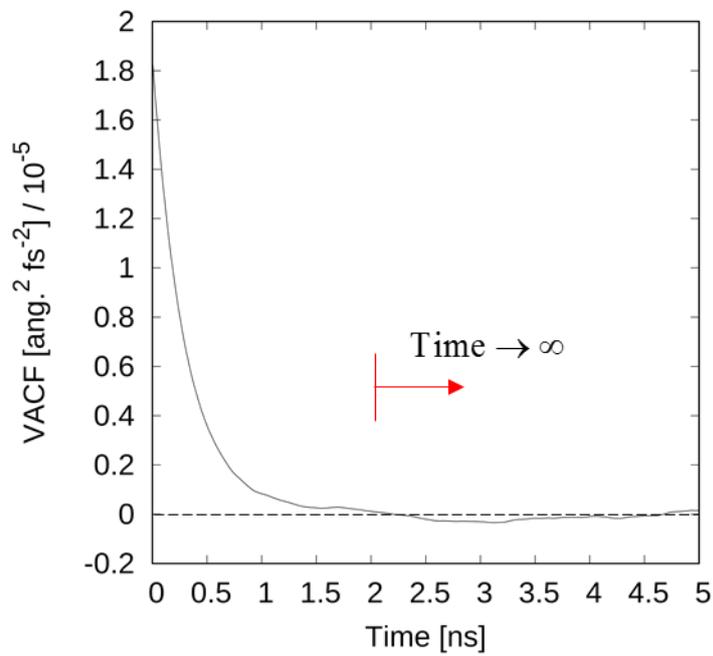


Figure 3-3 Time dependence of mean square displacement (MSD) (a), and velocity auto-correlation function (VACF) (b).

Table 3-1 Comparison of the diffusion coefficient in 300 K, 1 atm with different gas species [cm^2/s]

	Gas molecule	Reference	MD (MSD)	MD (VAF)
Ar	Ar	0.185	0.182	0.183
Ar ⁺	Ar	0.040 (273 K)	0.074	0.075
Si ₄₇ ⁻	Ar	0.020	0.016	0.017
Si ₉₁ ⁻	Ar	0.014	0.011	0.011
Si ₂₆₆ ⁻	Ar	7.5×10^{-3}	6.5×10^{-3}	6.8×10^{-3}
NH ₄ ⁺	He	0.742	0.774	0.774
NO ₂ ⁻	He	0.702	0.843	0.869
(Ala) ₃ ⁺	He	0.174	0.172	0.179
(Ala) ₄ ⁺	He	0.155	0.155	0.147
NO ₂ ⁻	N ₂ (mono atomic)	0.142	0.133	0.144

3.4 静電場印加による電気移動度の計算

2000 年代初頭から、分子動力学シミュレーションを用いて、気相中に浮遊するイオンに静電場を印加してその移動速度と印加静電場強度から電気移動度の予測が行われ始め、我々の知る限りでは Balla & Koutselos の研究⁸¹が最初である。この後、Koutselos のグループによって数報の論文⁸²⁻⁸⁴と、近年までで約 20 報ほど論文報告がされている未発達な分野である。ここでは我々は既往の研究で扱われていないマクロ分子まで扱った計算を実施し、本手法の適用可能性を検討した。

3.4.1 計算条件

シミュレーションは汎用の MD シミュレーションソフト、Material Explorer を使い、Figure 3-4 のように、一辺が 20nm で構成された立方体セルに大気圧となるように、媒体分子として窒素分子を 200 個配置した。この系に分子イオンとしてポリエチレングリコール (PEG) イオンをひとつ挿入し、系の x 、 y 、 z 、方向にそれぞれ E_x 、 E_y 、 E_z の電場を印加し、計算を行った。また、比較分子としてほぼ球形の分子である TAA を用いた。TAA についても既往の研究で電気移動度が詳細に調べられている。TAA のアルキル基は、methyl、ethyl、propyl、butyl、pentyl、hexyl、heptyl および decyl から構成され、分子量は 74-579 となるようモデリングし、PEG は重合度が 20、30、40、60、80 および 105、分子量は 899-4,643 とした。また、帯電数は TAA は、1 価となるように、部分電荷を 3 次元電荷平衡法⁸⁵により計算し、一方、PEG の帯電数は周りにアンモニウムイオンを帯電数分イオン結合させることで、1-7 価に荷電した。ここで、部分電荷は Table 4-1 にまとめた。

本計算は、定粒子数、定容積、定温 ($T=298\text{K}$) (NVT ensemble) で周期境界条件を用い、0.5 fs の時間幅で 5.0 ns 間の計算を行った。温度制御は速度スケーリングにより行い、積分法は 5 次の Gear 法を用いた。電界方向への移動を促進するため、電界強度は各軸方向に 10,000 V/cm 印加した。また、力場は Dreiding を用いた。Dreiding ではファンデルワールス力は Lennard-Jones 表し、これに加えて分子間力として静電気力が働いているものとした。また、結合、角および 2 面角などの分子内ポテンシャルはすべて調和振動子型で記述される。

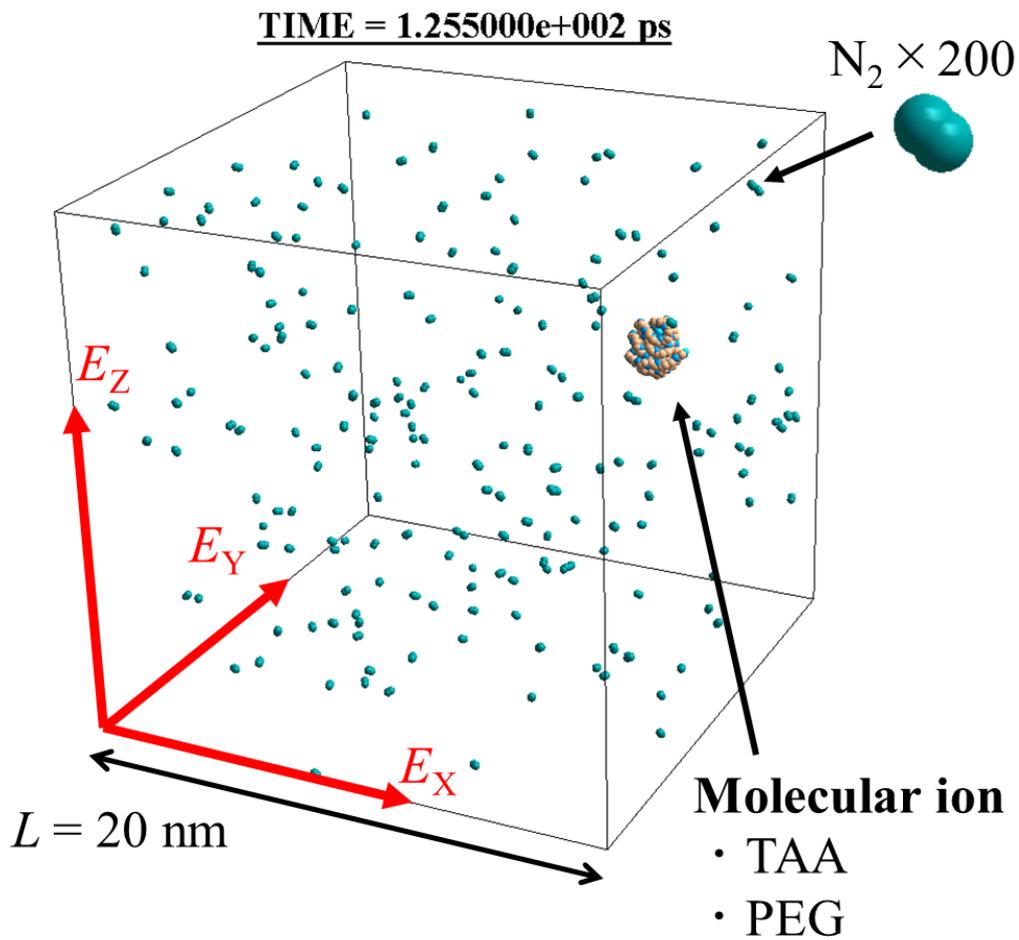


Figure 3-4. Snapshot of molecular dynamics simulation for electrical mobility calculation. As gas molecules and target molecular ion, 200 nitrogen and a TAA/PEG ion are arranged in cubic calculation domain ($L = 20 \text{ nm}$). Electric field is applied on the x , y and z direction which strength is E_x , E_y and E_z .

Table 3-2 Partial charges on PEG and NH_4^+ molecules²⁵.

Molecule	Atoms	Charge [e]
PEG	H at chain end	0.435
	O at chain end	-0.7
	CH_2 at chain end	0.265
	CH_2	0.25
	O	-0.5
NH_4^+	H	-0.8
	N	0.45

3.4.2 1価帯電の計算結果

はじめに、1価帯電の分子イオンのみについて解析を行なった。1価帯電分子イオンは、PEG分子であっても静電反発することがないため、構造緩和の段階で分子量に関係なく球形の分子構造を示した。また、静電場を印加したシミュレーションにおいても、球形を保ったまま、ランダムに運動する窒素分子と衝突を繰り返しながら、電界方向へ輸送されることが確認できた。そこで、このときの電荷方向への変位つまり、移動距離を計算し、時間変化で除すことで、移動速度を計算した。その電界方向への移動速度の時間変化を、Figure 3-5に示す。縦軸が、電界方向への移動速度、横軸がシミュレーション開始からの時間を表しており、図中の実線は理論線を表している。図中の理論線は、分子イオンに働く力が流体抵抗 F_D と電場から働く力 zeE のみであると仮定し、以下の式で表されるニュートンの運動方程式を解いた結果である。

$$\frac{dv}{dt} = qE - F_D \quad 3-24$$

ここで、流体抵抗は、 $F_D = ze/Z_p$ の関係式に電気移動度として既往の実験データを代入して算出した。Figure 3-5が示すように、理論、シミュレーションともに電場をかけ始めると同時に、電界方向に動きはじめるが、加速とともに流体抵抗が大きくなるので、加速度は徐々に落ち、最終的にほぼ一定の値を示した。この緩和後の移動速度を平均し、電界強度で除すことで、電気移動度を計算した。

各分子量に対して行った電気移動度の計算結果をFig. 4-5にプロットし、実験結果との比較を行った。Fig 4-5は横軸に分子量を、縦軸に電気移動度をプロットした結果で、丸のプロットがPEGの結果、三角がTAAの結果を表し、白抜きがシミュレーション結果、塗りつぶしが既往の実験結果を表している。また、図中の実線はそれぞれ密度が1130で一定で球形であると仮定したときのPEGイオンに対する式2-11で表される理論式である。また、1130 kg/m³とはPEGの密度のバルク値である。理論線を見て分かる通り、分子量と電気移動度の関係は基本的に分子量が大きくなると質量および衝突断面積ともに大きくなるため、電気移動度は小さくなる。本シミュレーション結果はこの傾向を良好に再現しているといえる。また、PEGイオンのシミュレーション結果は、既往の実験結果および理論線と良好に一致していることが分かる。一方のTAAは高分子量は比較的大きな差はないが低分子量において非常に大きな差が見られた。これは、今回の計算にはイオン誘起力を入れていないため、イオン誘起力の影響が強く表れる低分子量において、ガス分子との相互作用が上手く再現できてなかったためであると考えられる。

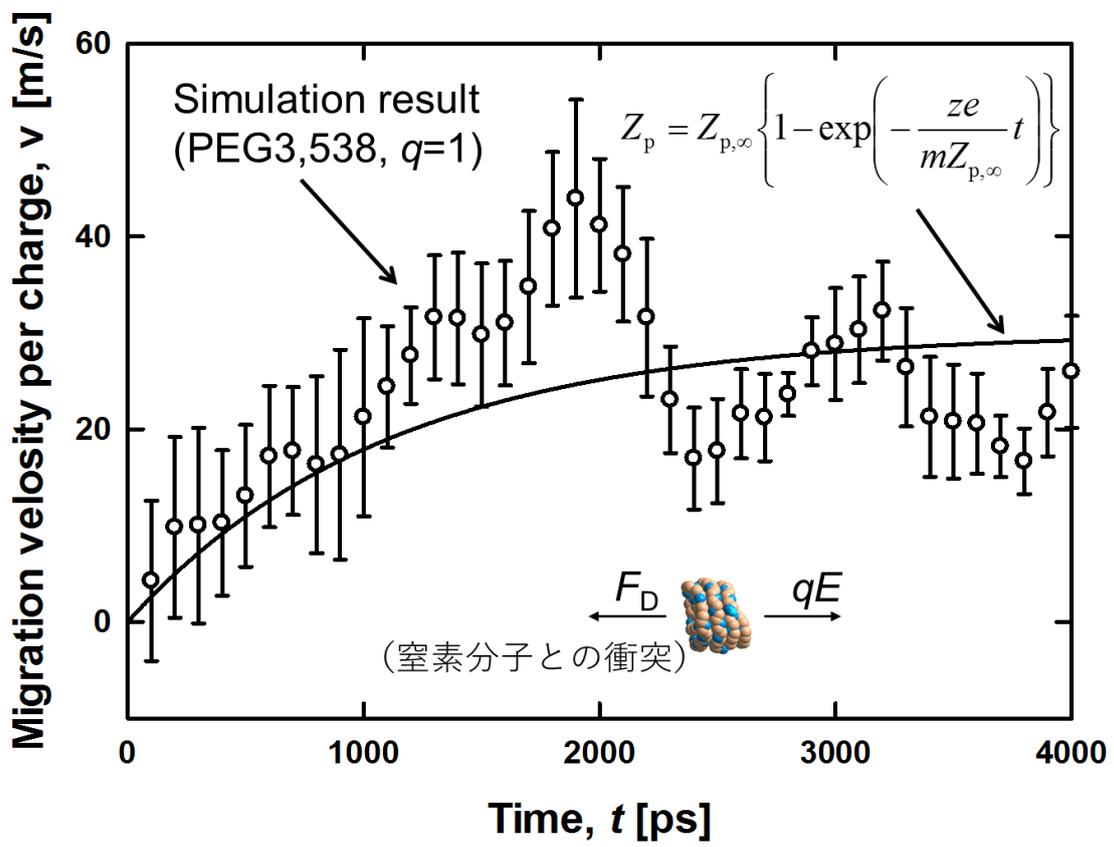


Figure 3-5. Time validation of electrical mobility (PEG1,780, $z=1$).

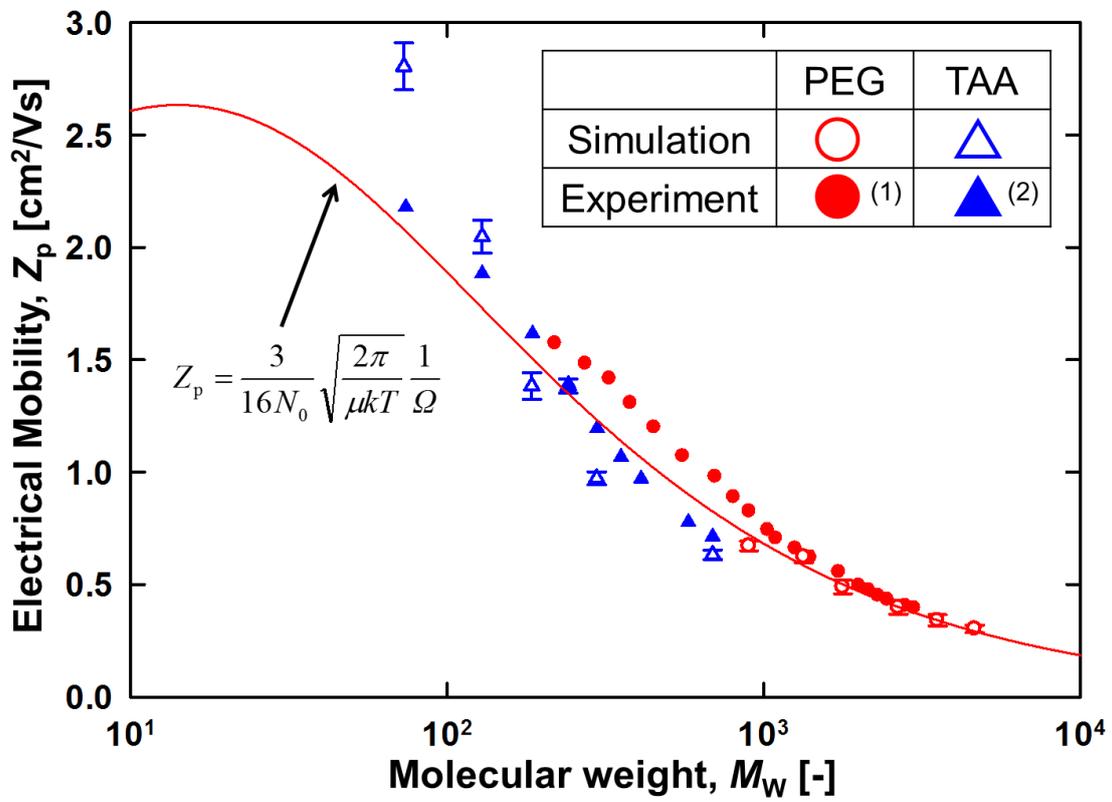


Figure 3-6. Relationship between electrical mobility and molecular weight of singly charged ions.

3.4.3 多価帯電の計算結果

1 価帯電と同じように電気移動度の計算を各帯電数において実施した結果を Figure 3-7 に示す。横軸が帯電数を、縦軸が電気移動度を表しており、白抜きのプロットで各帯電数における電気移動度の計算結果を、黒塗りで実験結果を表す。また、実線は 1 価帯電の電気移動度を基準にして、球形のまま帯電数のみが増えたと仮定したときの理論推定線を表している。さらに、分子モデルは構造緩和で決定した各帯電数のコンフォメーションを表している。まず、分子モデルを確認すると、2 章の繰り返しになるが、帯電数の増加とともに分子が伸張していく様子が見て取れる。このときの帯電の状態は、球状の部分とそれをつなぐようにひも状の部分が存在しており、その球状の部分では、マイナスの部分電荷を持つ酸素原子を内側にした PEG 分子に取り囲まれるように、アンモニウムイオンが存在していた。帯電数が大きくなると、この球状の部分が増え、伸張するのは、電荷密度を小さくするためであるとも考えられる。また、シミュレーションで得られた電気移動度は、分子構造の変化に倣うように、球形の理論推定線から徐々に外れていくという結果が得られた。この傾向は実験結果でも同様に得られていることから、実際の、静電場中を輸送される PEG 分子のコンフォメーションおよび、輸送動態を良好に再現できていることが確認できたといえる。

次に、この伸張した PEG イオンの動的挙動を数値化するため、Figure 3-8 に示すように電界方向との角度を配向として、その配向の時間変化を同じく Figure 3-8 中にプロットした。電気移動度が一定になったときの配向を調べるため、Figure 3-8 は計算開始から、十分な時間が経過した 2.5 ナノ秒からの結果を表している。これより、電界と平行方向つまり 0 度の配向では輸送されず、20-90 度の間をほぼ一定の周期で振動しながら輸送されていることがわかる。特に、3.5 ナノ秒から 5 ナノ秒にかけて確認される 2 つの波はほぼ同じ形を表しており、窒素とのランダムな衝突以外に配向が影響を受けていることが示されている。これは、静電場中に配置された PEG イオンは帯電部分が電場からの力を受け、電界と垂直に輸送される (Figure 3-8 中では 0 度が確認できず、角度の分布は 90 大きい値に集中してる)。実際は、電荷に偏りが存在するため、モーメントが働き、回転が生じる。しかし、回転するとき、逆方向のモーメントも働いているため、分子にはひずみが生じ、ひずみながら回転してくと徐々に回転のモーメントが小さくなり逆回転のモーメントの寄与が大きくなるので逆回転が生じる。つまり、静電場中では PEG 分子は、このような、順回転と逆回転を繰り返すことで、振動しながら輸送されていることがシミュレーションにより明らかになった。

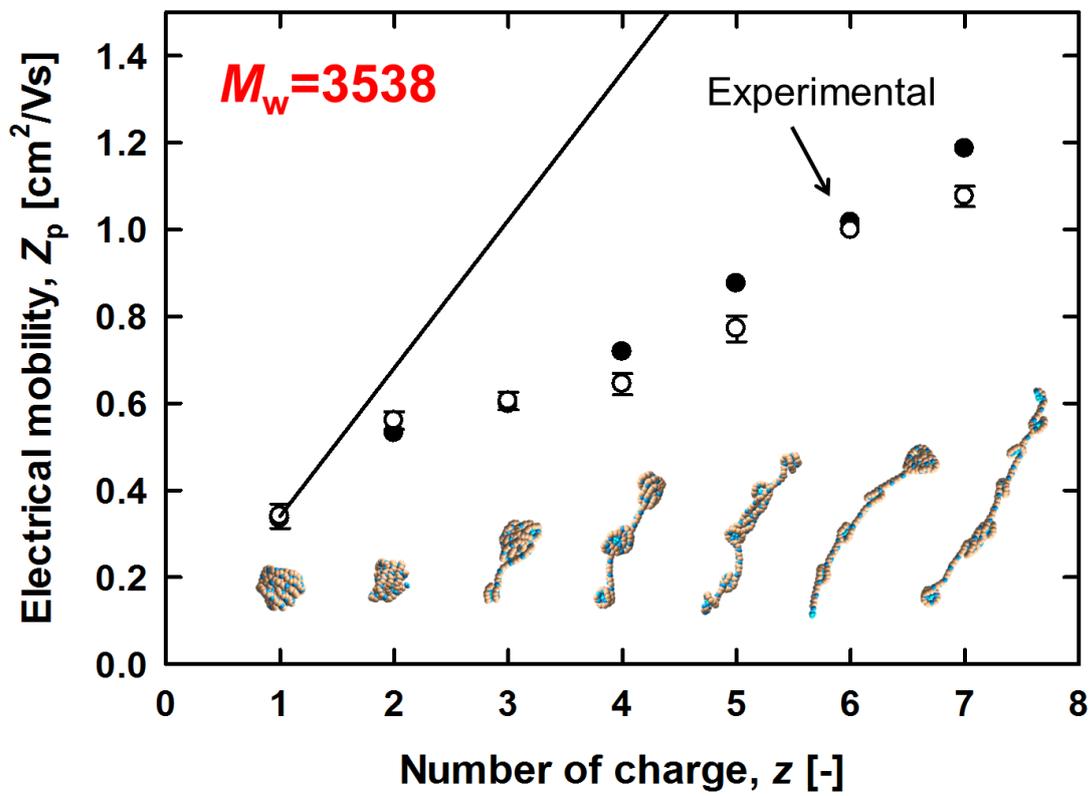


Figure 3-7 (same figure as Figure 1-3) Relationships of number of charge and electrical mobility (PEG3,560).

$M_w=3538, z=7$

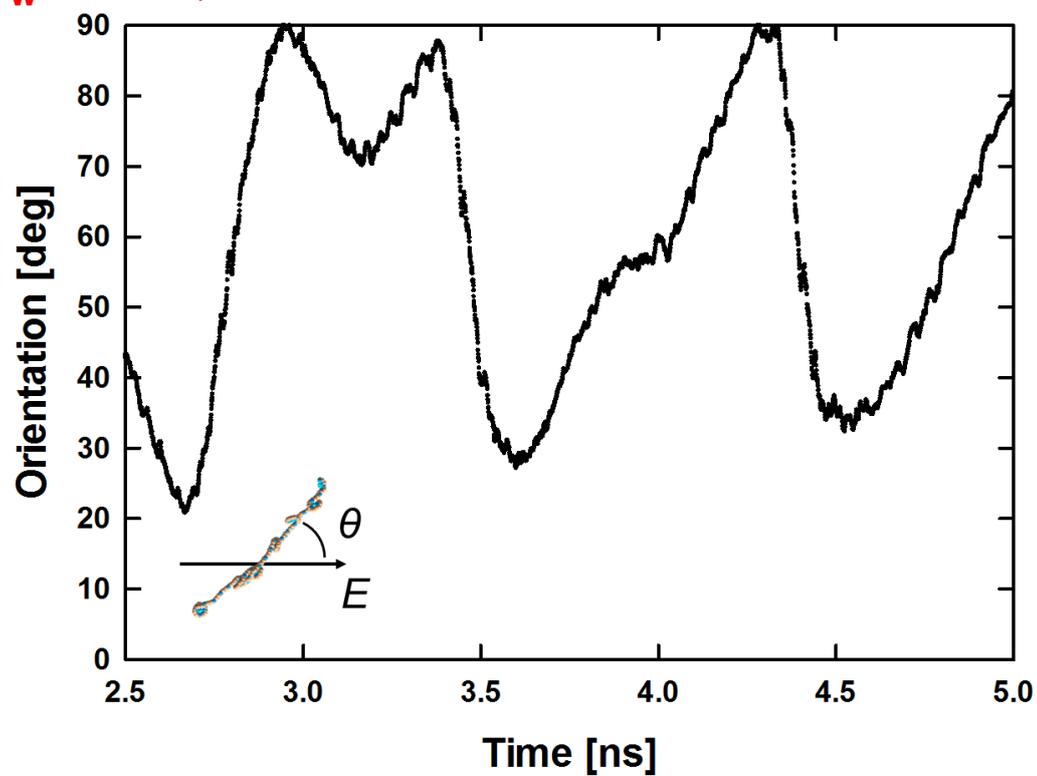


Figure 3-8 Time dependence of the orientation of +7 charged PEG3,538, obtained by the MD simulation with electrostatic field. The orientation was defined as figure in the graph; the angle created between electric field direction and the line connecting end-to-end of molecular ion.

3.5 まとめ

本章では分子シミュレーション、特に分子動力学法の基礎について説明し、分子シミュレーションを用いた電気移動度の分析法についてまとめた。既往の分子構造を固定した電気移動度計算法は、構造が変化しにくい（硬い）低分子量かつ、静電場強度が小さい分子イオンの衝突断面積を正しく与えることができる。しかし、近年の移動度研究の興味がマクロ分子イオンおよび強静電場の方向へと向かっていることもあり、これらに対応する計算モデルを開発する必要がある。本章では、まず構造が変化しやすい（柔らかい）分子へと適用範囲を広げるために、古くから分子動力学で計算されてきた拡散係数をから電気移動度の推算を行ない、参考値と良好に一致することを確認した。さらに、強い静電場の影響を考慮した分子動力学計算を実施するために、分子動力学計算に直接で静電場を印加する計算を提案した。

静電場を印加した分子動力学計算の妥当性を調べるために、1価に帯電した球形の分子イオンを用いて電気移動度の計算を行うと、得られた値が実験値および理論値を良好に再現した。次に、2章で分析した PEG 分子イオンの分子構造を詳細に調べるために帯電数+1から+7価までの PEG 分子モデルを分子動力学シミュレーションにより作成した。これらは2章での測定結果を裏付けるように帯電数の増加とともに分子が伸張していく仮定を再現した。さらに、電気移動度の計算結果が実験結果と良好に一致していることから、直鎖状のマクロ分子イオンは多価に帯電すると分子構造の変化の影響を受けてほぼ同じ電気移動度となることが示された。

4 連続体—分子動力学 Hybrid 法の開発

4.1 はじめに

イオンイオン、粒子粒子および粒子イオン間の衝突速度定数の理論的な予測にはこれまで Limiting sphere を用いた計算法が多く採用されている。特にエアロゾル研究では、シンプルかつ、多くの実験結果を良好に再現することのできる Fuchs の計算モデル⁸⁶が広く用いられてきた。一方で、Fuchs のモデルの適用限界は既に指摘されており、特に 10nm 以下のナノ粒子に用いることは不適切であるとされ⁸⁷、ナノ粒子に対しては Fuchs のモデルを拡張した Hoppel and Frick のモデル⁸⁸を用いることが推奨される。しかし、Hoppel and Frick の理論は非常に難解であり、オリジナルの論文から計算方法を理解することは困難であることに加え、trapping distance という推算が困難な値が式に含まれることから汎用性が高い理論ではない。そこで、近年、Langevin 方程式を基礎方程式として粒子の運動を数値計算する Langevin dynamics (LD)シミュレーションをベースとした衝突速度定数の推算式の開発が Hogan らの研究グループを中心に進められてきた⁸⁹⁻⁹⁶。最新の研究結果では LD ベースの推算式は実験結果を良好に再現することも示されている^{95,96}。

本章では、まず、上記に示した衝突速度定数の理論式および推算式を一般化した式を Filippov の論文⁹⁷に沿って導出し、Limiting sphere を用いた衝突速度定数の推算法について説明する。次に、Fuchs、Hoppel and Frick のモデルをまとめ、本研究で新たに開発した分子動力学 (Molecular dynamics, MD) シミュレーションを用いた速度定数の推算法を記す (Continuum-MD 法)。また、LD ベースの推算式および、近年 Hogan らのグループを中心に頻繁に進められている衝突速度定数の無次元化について紹介する。最後に、本論文で開発した Continuum-MD 法の妥当性を確認した。

4.2 既往のイオン間衝突理論と、Continuum—MD 法

4.2.1 Filippov 形の Limiting sphere モデル

Limiting sphere モデルでは、Figure 4-1 のように Limiting sphere と呼ばれる仮想球殻の中心に配置された粒子 j に対する粒子 i の相対運動を考え、粒子 i が Limiting sphere に流入し、粒子 j に衝突する現象を考える。Limiting sphere の半径を δ と定義し、その外側における粒子 i の輸送は拡散方程式に従うとすると、粒子 i の濃度 n_i は次式で表される。

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot J = 0 \quad 4-1$$

$$J = D_{ij} \frac{\partial n_i}{\partial r} - \frac{z_j e}{k_b T} D_{ij} E n_i \quad 4-2$$

$$E = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad 4-3$$

ここで、 n_i は粒子 i の濃度、 J は濃度フラックス、 t は時間、 r は粒子間の距離、 z_i, z_j は各粒子の帯電数、 e は素電荷量、 k_b はボルツマン定数、 D_{ij} は粒子 i と粒子 j の拡散係数 D_i, D_j の和 ($D_{ij} = D_i + D_j$)、 T は温度、 E は粒子間に形成される静電場の強度をそれぞれ表す。式右辺第一項は濃度勾配をドライビングフォースとした拡散を、第二項は静電ポテンシャルの差（電界強度）によるイオンの輸送を表す。粒子間の距離が十分に離れているとき、長距離で働くクーロン力以外の力は無視できるため、上記のように 2 項のみとなる。さらに、式 4-1 と 4-2 および粒子濃度の定常状態近似 ($\partial n_i / \partial t = 0$) より、次式が導かれ、

$$\nabla \cdot \left(D_{ij} \frac{\partial n_i}{\partial r} - \frac{z_i z_j e^2 D_{ij} n_i}{4\pi\epsilon_0 r^2 k_b T} \right) = 0 \quad 4-4$$

さらに積分して、

$$D_{ij} \frac{\partial n_i}{\partial r} - \frac{z_i z_j e^2 D_{ij} n_i}{4\pi\epsilon_0 r^2 k_b T} = A \quad 4-5$$

が得られる。ここで、 A は積分定数である。一方、任意の半径 r をもつ球内に単位時間当たりに入出入する濃度 (I_c) は、フラックス J と球の表面積の積として以下の式で与えられる。

$$I_c = 4\pi r^2 \left(D_{ij} \frac{\partial n_i}{\partial r} - \frac{z_i z_j e^2 D_{ij} n_i}{4\pi\epsilon_0 r^2 k_b T} \right) \quad 4-6$$

無限遠点 ($r = \infty$) における粒子濃度 ($n_i = n_\infty$) を境界条件として半分開いた形で式 4-6 を積分すると、次式が得られる。

$$\begin{aligned}
I_c &= \frac{4\pi D_{ij}}{\int_r^\infty \frac{1}{r^2} \exp\left(\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r k_b T}\right) dr} \left\{ n_{i0} - n_i(r) \exp\left(\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r k_b T}\right) \right\} \\
&= \frac{D_{ij} e^2}{\epsilon_0 k_b T} \frac{n_{i0} - n_i(r) \exp\left(\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r k_b T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r k_b T}\right)}
\end{aligned} \tag{4-7}$$

上式は拡散方程式が適用できる粒子間距離に対して適用できるため、Limiting sphere の半径 δ が十分大きいとき、Limiting sphere への単位時間当たりの流入量 I_δ は以下の式で式 4-7 に $r = \delta$ を代入することで次のように与えられる。

$$I_\delta = \frac{D_{ij} e^2}{\epsilon_0 k_b T} \frac{n_{i0} - n_i(\delta) \exp\left(\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \delta k_b T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \delta k_b T}\right)} \tag{4-8}$$

この式が Limiting sphere の外側における粒子の輸送に拡散方程式を適用して得られるフラックスであり、Limiting sphere と粒子の衝突速度定数 β_δ を用いて次のようにも定義される。

$$I_\delta = \beta_\delta n_i(\delta) \tag{4-9}$$

ここで、Filippov は β_δ を次のように一般化して導出した。

$$\beta_\delta = \frac{4\delta^2 p_\delta}{2 - p_\delta} \sqrt{\frac{2\pi k_b T}{m_{ij}}} \tag{4-10}$$

ここで p_δ は Limiting sphere に流入した粒子 i が粒子 j に衝突する確率である。最終的に、式 4-8 と式 4-9-10 および衝突速度定数 β_{ij} の定義 ($\beta_{ij} = I_\delta/n_\infty$) を連立、整理して、次の一般化された Limiting sphere 理論が導かれる。

$$\beta_{ij} = \frac{D_{ij}e^2}{\varepsilon_0 k_b T \left\{ 1 - \exp\left(\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 k_b \delta}\right) \right\}} \left[1 + \frac{D_{ij}e^2}{\beta_\delta \varepsilon_0 k_b T \left\{ \exp\left(-\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 k_b \delta}\right) - 1 \right\}} \right]^{-1} \quad 4-11a$$

$$\beta_{ij} = \frac{D_{ij}e^2}{\varepsilon_0 k_b T \left\{ 1 - \exp\left(\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 k_b \delta}\right) \right\}} \left[1 + \frac{D_{ij}e^2 (2 - p_\delta)}{4\delta^2 p_\delta c_{ij} \varepsilon_0 k_b T \left\{ \exp\left(-\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 k_b \delta}\right) - 1 \right\}} \right]^{-1} \quad 4-11b$$

このように、Limiting sphere 理論は2つの異なるイオンフラックス (式 4-8 および 4-9) のすりあわせによって得られることから、フラックスマッチング理論とも呼ばれる。雰囲気環境や粒子物性が決まれば、式 4-11 のほとんどの値 (温度、帯電数、拡散係数、平均熱運動速度など) を決めることができる。一方、Limiting sphere の半径は任意に設定できる値であり、その半径により Limiting sphere と流入する粒子間の衝突速度定数 β_δ は変動する。これら2つのパラメータの決定法が Limiting sphere 理論の鍵であり、Fuchs⁸⁶や Hoppel and Frick⁸⁸ のモデルではこの2つのパラメータの算出法が提案されている。

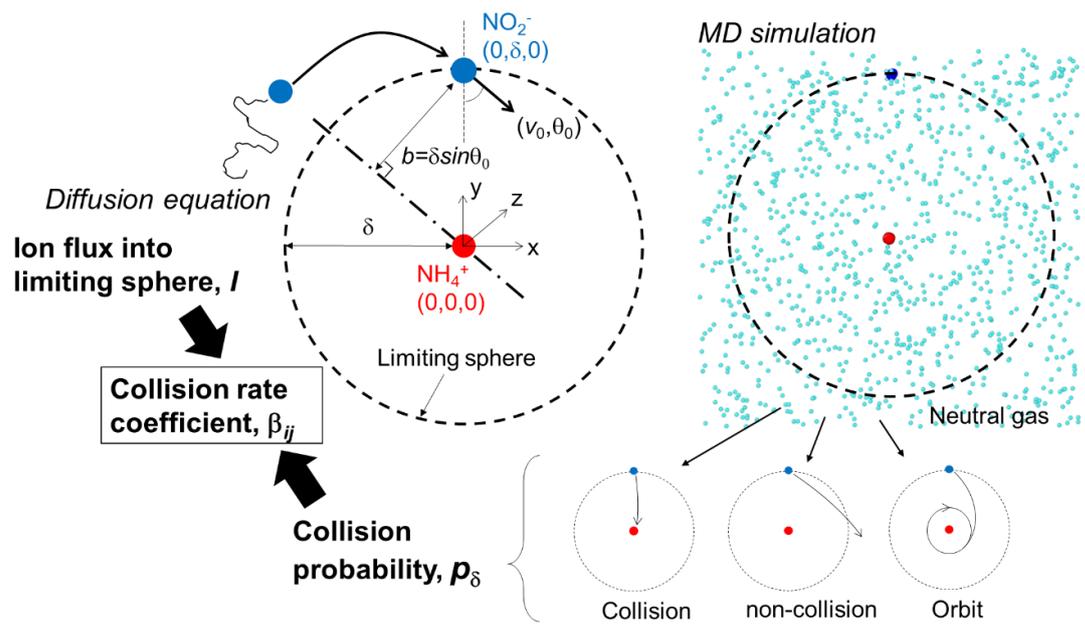


Figure 4-1 A depiction of ion motion to the limiting sphere surface (upper left). Determination of the probability of collision for an ion initiated on the limiting sphere surface with an ion initiated at the center of the sphere yields the ion-ion recombination rate via equation (8). Molecular Dynamics simulations (depicted in the upper right) can be used in lieu of traditional theories to compute the probability of collision accounting for ion-neutral gas encounters. Ion-ion motion yields either collision, non-collision, or orbit (lower line) and any theory defining the probability of collision must explicitly state how each event is defined and accounted for collision probability analysis.

4.2.2 Fuchs のモデルを用いた衝突確率の計算

Fuchs のモデル⁸⁶は、3.2.1 で導出した一般化式 4-10 を特殊化するものであり、粒子—イオン間および帯電粒子（イオン）—イオン間の衝突、すなわち荷電効率の算出に頻繁に用いられる。このモデルではいくつかの仮定が用いられており、まず、Limiting sphere への粒子の流入速度が平均熱運動速度で一定であると仮定する。また、Limiting sphere の半径を Wright⁹⁸ に従って次の式で固定する。

$$\delta = \frac{a_{ij}^3}{\lambda_{ij}^2} \left\{ \frac{1}{5} \left(1 + \frac{\lambda_{ij}}{a_{ij}} \right)^5 - \frac{1}{5} \left(1 + \frac{\lambda_{ij}^2}{a_{ij}^2} \right) \left(1 + \frac{\lambda_{ij}}{a_{ij}} \right)^5 + \frac{2}{15} \left(1 + \frac{\lambda_{ij}^2}{a_{ij}^2} \right)^{5/2} \right\} \quad 4-12$$

ここで、 a_{ij} は粒子 i と粒子 j の衝突半径（距離）である、 λ_{ij} は相対平均自由行程で、以下の式で定義される。

$$\lambda_{ij} = D_{ij} \sqrt{\frac{\pi m_{ij}}{8k_b T}} \quad 4-13$$

式 4-12 で求められる δ はおおそ式 4-13 で求められる平均自由行程と等しい値となる。平均自由行程は粒子がガス分子と衝突した後、次のガス分子と衝突するまでに飛行する平均距離である。従って、Fuchs は粒子 i が Limiting sphere 内に侵入した後粒子 j と衝突するまでの間にガス分子と衝突しないと仮定し、Limiting sphere 内では次のエネルギー保存則および角運動量保存則が成立するとした。

$$\frac{m_{ij} c_{ij}^2}{2} + \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \delta} = \frac{m_{ij}}{2} \left\{ \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 \right\} + \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad 4-14$$

$$b m_{ij} c_{ij} = r m_{ij} r \left(\frac{d\theta}{dt} \right) \quad 4-15$$

これらの 2 式はともに極座標系 (r, θ) で記述されている。 b は Figure 4-1 内に示すような衝突パラメータで、流入角度と $b = \delta \sin \theta_0$ の関係にあり、 dr/dt および $d\theta/dt$ はそれぞれ半径方向の速度 (v_r) と角速度 (v_θ) を意味する。式 4-14 と式 4-15 を連立して整理すると、ある衝突パラメータ b （流入角度 θ_0 ）で流入した粒子の Limiting sphere 内における軌跡を得ることが

できる。

$$\left(\frac{dr}{d\theta}\right)^2 = \left(\frac{r^2}{b}\right)^2 \left\{ 1 - \left(\frac{b}{r}\right)^2 - \frac{z_i z_j e^2}{2\pi m_{ij} c_{ij}^2 \epsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\delta}\right) \right\} \quad 4-16$$

この式に $dr/d\theta = 0$ を代入することである衝突パラメータ b で Limiting sphere に流入した粒子 i が粒子 j に最接近する距離 r_{\min} が得られる。

$$b = r_{\min} \sqrt{1 - \frac{z_i z_j e^2}{2\pi m_{ij} c_{ij}^2 \epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{\min}} - \frac{1}{\delta}\right)} \quad 4-17$$

この最接近距離 r_{\min} が衝突距離 a_{ij} と等しくなる、すなわち粒子 i が粒子 j をかすめるように接触するときの軌跡が衝突限界軌跡である。

$$b_c = a_{ij} \sqrt{1 - \frac{z_i z_j e^2}{2\pi m_{ij} c_{ij}^2 \epsilon_0} \left(\frac{1}{a_{ij}} - \frac{1}{\delta}\right)} \quad 4-18$$

これより、式 4-18 で与えられる衝突パラメータ b_c よりも内側の粒子はすべて衝突し、外側の粒子は衝突しないと考えることができるため、Fuchs のモデルでは衝突確率は次のように与えられる。

$$p_F = \left(\frac{b_c}{\delta}\right)^2 = a_{ij}^2 \gamma(a_{ij}) \quad 4-19$$

$$\gamma(a_{ij}) = 1 - \frac{z_i z_j e^2}{4\pi \epsilon_0 k_b T} \left(\frac{1}{a_{ij}} - \frac{1}{\delta}\right) \quad 4-20$$

$\gamma(a_{ij})$ は自由分子領域における enhancement factor と呼ばれ、粒子間に働く静電気力の影響を衝突確率に反映する。具体的に、粒子が逆極性を持つ（引力が働く）ときに $\gamma(a_{ij}) > 1$ になり、衝突確率を向上させ、同極性を持つ（斥力が働く）ときは衝突確率が小さくなる。また、式 4-18 から式 4-20 に直す際、 $m_{ij} c_{ij}^2 / 2 = k_b T$ の関係式を用いている。Fuchs は $k_b T$ の代わりに

$3k_bT/2$ を用いているが、低圧下では k_bT が正しい。Fuchs の理論は Limiting sphere 内でガス分子との衝突が生じない（真空）と仮定しているため、 k_bT を用いるべきである。

次に、この衝突確率から β_δ を算出するために、Figure 4-2 のように Limiting sphere 表面に粒子 i が相対平均熱運動速度 c_{ij} 、角度 θ 、 φ で流入すると考える。粒子 i の周りに単位長さをもつ球を仮想的に配置し、この球に微小角 $d\theta$ 、 $d\varphi$ で構成される微小面積 dS を考える。粒子 i がすべての方向へ等しい速度を持つとすると、 dS 方向へと向かう確率は $dS/4\pi$ で与えられる。一方、粒子 j 方向への速度成分は $c_{ij}\cos\theta$ で与えられるため、 dS 方向へのフラックス密度は $n_\delta c_{ij}\cos\theta dS/4\pi$ となる。従ってフラックス (J_δ) は以下の積分で与えられる。

$$J_\delta = \iint \frac{c_{ij}}{4} n_i(\delta) \cos\theta dS \quad 4-21$$

Figure 4-2 に示すように微小区間の面積 dS は $d\theta d\sin\theta d\varphi$ であり、 $\theta = \pi/2 \sim \pi$ の区間は速度が Limiting sphere へとは流入しない方向へと向いているため、式 4-21 の積分は次のように実行できる。

$$J_\delta = \frac{n_i(\delta)}{4} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} c_{ij} \sin\theta \cos\theta d\varphi d\theta = \frac{c_{ij}}{4} n_i(\delta) \quad 4-22$$

Limiting sphere への総流入フラックスは J_δ と Limiting sphere の表面積 ($= 4\pi r^2$) であるが、粒子 j と衝突しない粒子 i は再度 Limiting sphere から流出する。従って、Limiting sphere への流入フラックス I_δ は式 4-23 衝突確率 p_δ を用いて以下の式で表すことができる。

$$I_\delta = \frac{c_{ij}}{4} n_i(\delta) (4\pi\delta^2) p_\delta = \pi\delta^2 c_{ij} n_i(\delta) p_\delta \quad 4-23$$

β_δ は次のようになる。

$$\beta_\delta = \pi\delta^2 c_{ij} p_\delta = \pi a_{ij}^2 c_{ij} \gamma(a_{ij}) \quad 4-24$$

Fuchs のモデル⁸⁶ は式 4-11a と式 4-24 を用いるだけで衝突速度定数を算出できるため多少の計算技術は必要であるが、非常に使い勝手が良いモデルである。しかし、このモデルでは特に粒子とイオン間またはイオン間再結合速度定数の算出には適用できない可能性が高く、実際に、イオン間再結合速度定数を見積もると 1 桁異なったとの報告もある。これは、これまで紹介した通り、(1)粒子近接時にガス分子との衝突を無視する、(2)流入速度が

平均熱運動速度で一定、(3)Limiting sphere のサイズが粒子の帯電数に関係なく一定という 3 つの大きな仮定を用いていることに起因する。(1)は特に Fuchs モデルの大きな問題としてしばしば取り上げられ^{87,99}、次節で紹介する Hoppel and Frick のモデル⁸⁸は主にこの自由分子領域仮定を改善したものである。Limiting sphere 内部でガス分子が作用することによる粒子間衝突 (three body trapping) は、特に、粒子のサイズが小さくなると顕著に現れる。また、(2)と(3)に関しては Gopalakrishnan & Hogan⁸⁹で指摘されているように、帯電粒子の衝突を考える際に問題となり、Limiting sphere のサイズが (長距離力として働く) 静電気力の作用する範囲より十分大きくない場合、速度の境界条件として電気泳動速度を考慮する必要がある。この電気泳動速度は流入速度の絶対値のみならず、流入角度 (θ_0) に対しても影響をおよぼす。実際に、本論文ではこの影響を可視化するためにアンモニウムイオン (NH_4^+) と二酸化窒素イオン (NO_2^-) の Limiting sphere へ流入する速度分布を計算した。流入速度は Limiting sphere へ片方のイオンが $(x, y, z) = (0, \delta, 0)$ から流入するものとして $v_0 = (v_x, v_y, v_z) = (v_{th}, v_{th} + v_e, v_{th})$ とした。ここで、 v_{th} は 3-9 式で与えられるマクスウェルボルツマン速度分布からサンプルしたイオンの熱運動速度であり、

$$f(v_{th}) = \sqrt{\frac{m_{ij}}{2\pi k_b T}} \exp\left(-\frac{m_{ij} v_{th}^2}{2\pi k_b T}\right) \quad 4-25$$

v_e は電気泳動速度である。

$$v_e = \frac{D_{ij} e}{k_b T} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 \delta} \quad 4-26$$

Figure 4-3 では式 3-9 と式 4-26 からランダムに 10,000,000 個の速度を抽出し、確率密度関数 ($\partial^2 n^* / \partial v_0 \partial \theta_0$) を作成したものである。横軸は速度の絶対値 ($v_0^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$) を、縦軸は速度ベクトルの向き (流入角度、 $\theta_0 = \cos^{-1}(v_y/v_0)$) を表している。雰囲気ガスは He を使い、温度は 300K、圧力は $10^{2.5}$ を使い、Limiting sphere のサイズは式で与えた。このときの NO_2^- と NH_4^+ の物性値は Table 4-1 に示すとおりであり、衝突半径は式 2-12 を用いて計算した $a_{ij} = 3.35 \text{ \AA}^3$ を用いた。Table 4-1 の拡散係数は Fuller の式¹⁰⁰を用いて算出した NO_2^- と NH_3 の He 中における拡散係数であるが、He の分極率が比較的小さいため、イオン誘起力による拡散係数の低下は無視できるとした。図中の実線は限界衝突軌跡を描く流入角度 θ_c (式 4-18 から $b_c = \sin\theta_c$ を用いて算出できる) を表しており、これよりも左下の流入条件で流入すると衝突することを表している。また、Figure 4-4 は圧力を変化させたときに得られる確率密度関数を表し、Limiting sphere のサイズは低圧ほど大きくなる。これは圧力の低下とともに平

均自由行程が小さくなるためであると考えられる。従って、低圧の場合、静電ポテンシャルの相互作用場非常に小さくなり、10 kPa ではほぼ $v_e=0$ すなわち熱運動のみと同様の確率密度関数が得られる。一方、圧力を上げていくと Limiting sphere のサイズは小さくなっていき、速度は大きくなる方向に、角度は小さい方向に、確率密度関数が遷移していく様子が見て取れる。Fuchs の Limiting sphere モデルではこの確率密度関数の遷移を考慮していないが、 10^4 kPa ではほぼすべての流入条件で衝突が生じているなど、この影響を無視することはできないといえる。

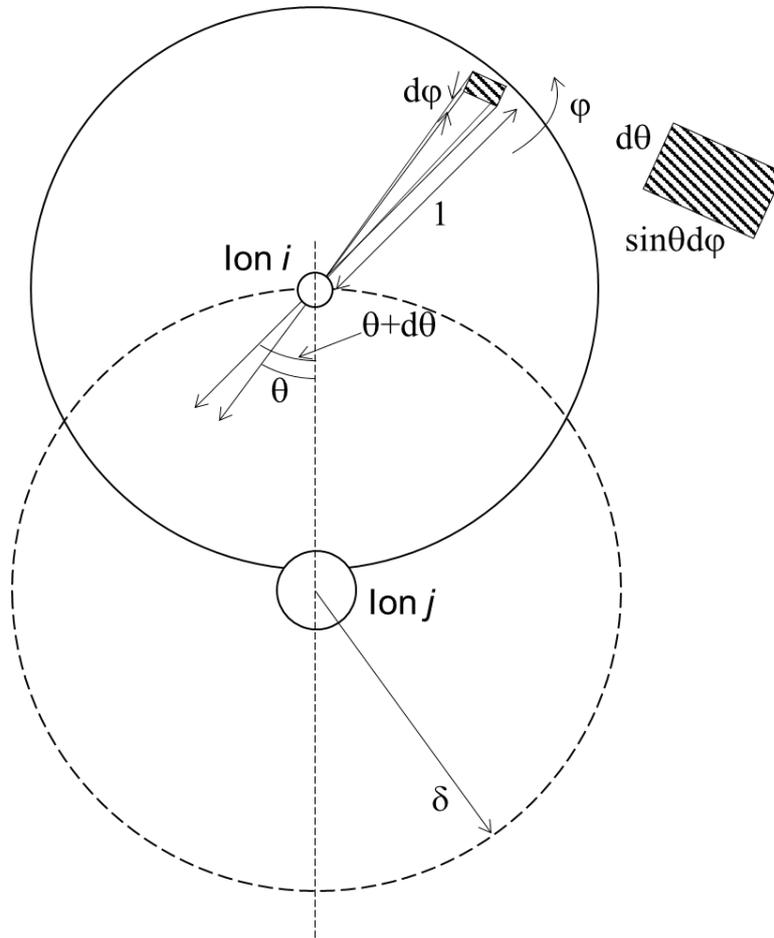


Figure 4-2 Schematic of the calculation process of the ion entering flux to limiting sphere. The ion flux density to a direction is represented as total penetration amount through the infinitesimal surface dS .

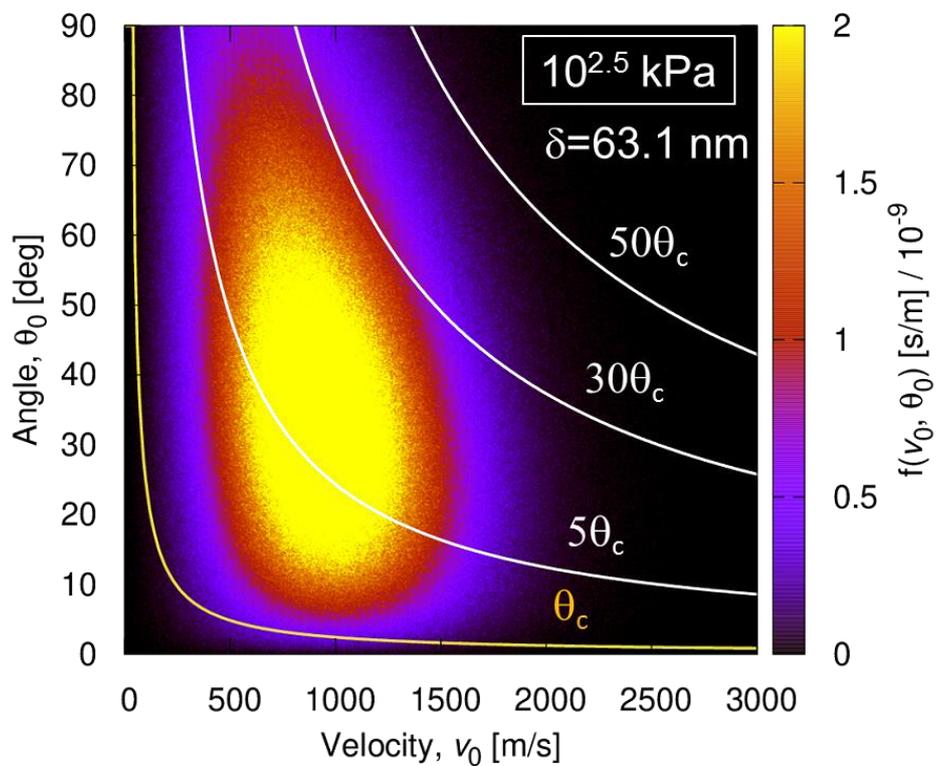


Figure 4-3 Heat map showing the joint probability distribution functions (pdfs) for the initial angle (θ_0) and initial relative speed for ions enter Fuchs limiting sphere considering NO_2^- and NH_4^+ at $10^{2.5}$ kPa.

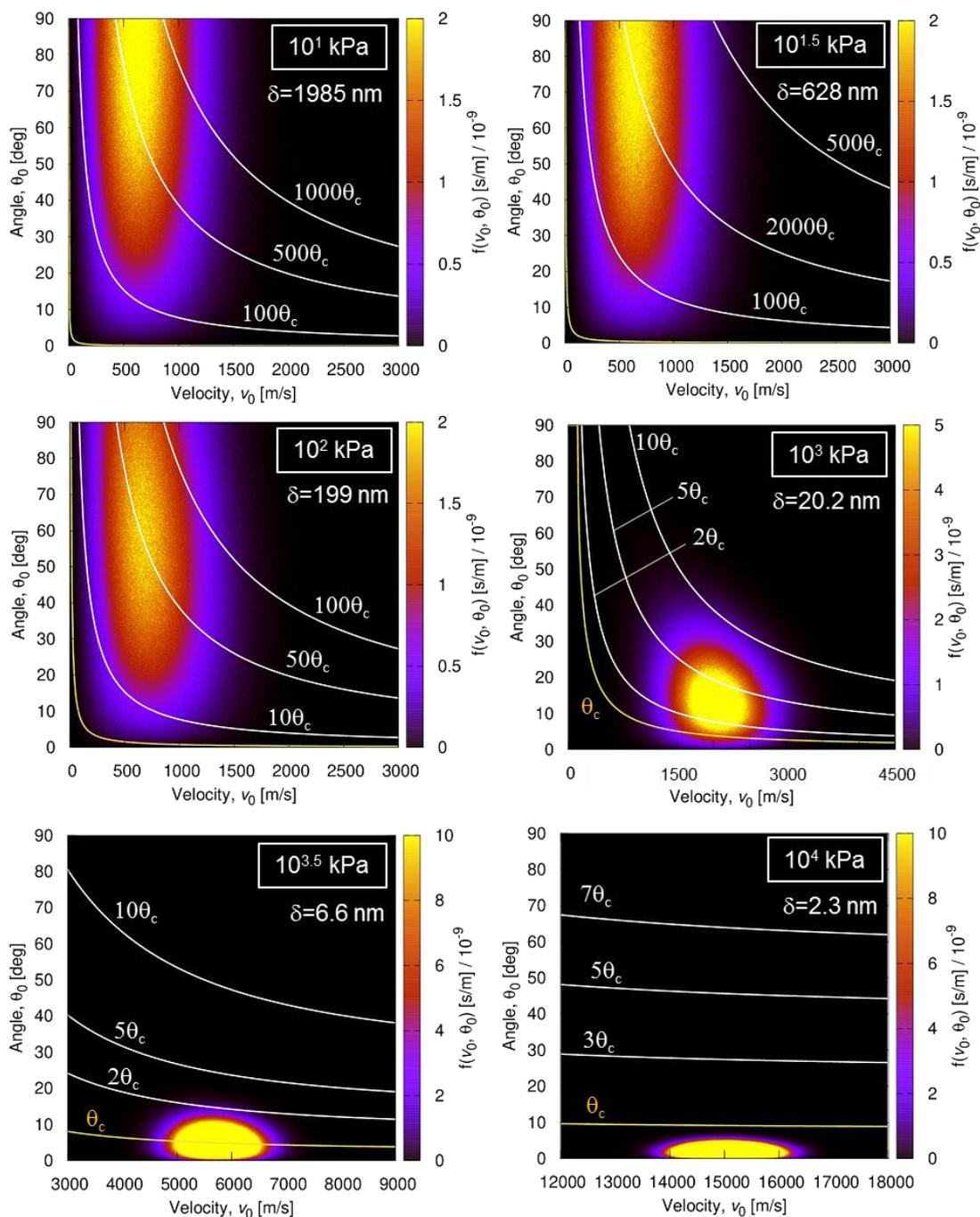


Figure 4-4 The joint probability distribution functions (pdfs) for the initial angle and initial relative speed for ions enter Fuchs limiting sphere (ions are NO_2^- and NH_4^+) with different pressure 10^1 to 10^4 kPa. θ_c denotes the critical angle in Fuchs's model for collision as a function of velocity; for $\theta_0 < \theta_c$, collision occurs.

Table 4-1 Physical properties of NO_2^- and NH_4^+ used in this study

	Nitrogen dioxide	Ammonium
	ion, NO_2^-	ion, NH_4^+
Nominal Molecular mass [Da]	46	18
Diffusion Coefficient*Pressure [$\text{m}^2/\text{s}\cdot\text{Pa}$]	7.02	7.42
Electrical mobility*Pressure [$\text{m}^2/\text{Vs}\cdot\text{Pa}$]	273	289
Approximated Radius [\AA]	1.775	1.575

4.2.3 Hoppel & Frick のモデル (Fuchs モデルの修正)

前節で述べたように Hoppel & Frick のモデル⁸⁸は Fuchs モデル⁸⁶の自由分子領域仮定を改善したものである。このモデルでは Limiting sphere 内部におけるガス分子と粒子間衝突を考慮するため、trapping sphere と呼ばれる半径 χ で定義されるの仮想球殻を設けた。粒子間に近距離ほど強く働く引力(クーロン力や影像力)あり、一方の粒子がガス分子と衝突して、自身のエネルギーを損失する場合を想定する。粒子がこのエネルギー損失により、粒子間に働くポテンシャルから逃れられずに最終的に衝突するというモデルが Hoppel & Frick モデルである。ここでの“逃れられない距離”が trapping sphere の半径である。このように、trapping sphere 内でガス分子と衝突すると必ず捕集される理論となっていることから、基本的に Fuchs モデルよりも高い衝突速度定数を算出する。

Hoppel & Frick では Limiting sphere のサイズを $\delta = \chi + \lambda_{ij}$ (または λ_{ij} のかわりに式 4-12 で定義される δ を用いることもある)と再定義し、Limiting sphere から流入した粒子 i が半径 χ の trapping sphere に流入 (trapping sphere と衝突) する確率を p_δ とし、さらに trapping sphere へ流入した粒子 i のうち衝突半径 a_{ij} として最終的に粒子 j と衝突する確率を p_χ とすると、Limiting sphere と粒子 i との衝突速度定数は式 4-18 に $a_{ij} = \chi$ を代入したものと p_χ の積として表すことができる。

$$\beta_\delta = \pi\chi^2 c_{ij} \gamma(\chi) \cdot p_\chi \quad 4-27$$

次に p_χ を導出する。まず、粒子 i が trapping sphere に流入後、trapping sphere 内を飛行する距離を trapping sphere への流入角度 θ_0 を用いて $2\chi \cos\theta_0$ と近似する (Figure 4-5 中における赤色の破線)。ここで、Beer-Lambert 則より、粒子 i がガス分子と衝突せずに trapping sphere を透過する確率は飛行距離とイオンの平均自由行程との比の exponential として $\exp(-2\chi \cos\theta_0/\lambda_{ij})$ で表される。このモデルでは、ガス分子との衝突が粒子 j との衝突を意味するため、 $\exp(-2\chi \cos\theta_0/\lambda_{ij})$ は角度 θ_0 として流入した粒子 i が粒子 j と“衝突しない”確率を表していることになる。トータルの“衝突しない”確率を計算するため、Fuchs のモデルに倣って微小表面積 dS を導入すると、 dS 方向の粒子 i のフラックスは式 4-22 と同様に定義することができ、これと衝突しない確率の積を積分することでトータルの衝突しない確率が得られる。

$$\begin{aligned} J_\delta &= \int_{\theta_{\text{lim},\chi}}^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \frac{c_{ij} n_i(\delta)}{4} \sin\theta \cos\theta \exp\left(-\frac{2\chi \cos\theta}{\lambda_{ij}}\right) d\varphi d\theta \\ &= \frac{\lambda_{ij}^2}{2\chi^2} \frac{c_{ij} n_i(\delta)}{4\pi} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-2\chi \cos\theta_{\text{lim},\chi}}{\lambda_{ij}}\right) \left(1 + \frac{2\chi \cos\theta_{\text{lim},\chi}}{\lambda_{ij}} \right) \right\} \end{aligned} \quad 4-28$$

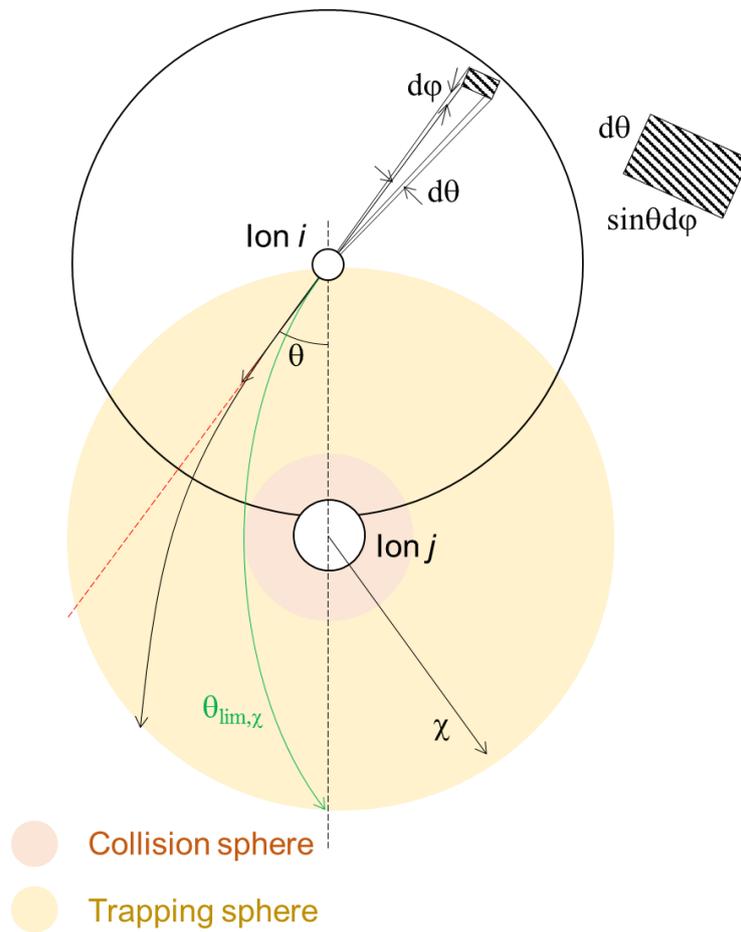


Figure 4-5 Schematic of the calculation process of the collision probability in Hoppel and Frick's theory. Ion trajectory entering to the trapping sphere is approximated by broken red line in this figure. From the length of the ion path and Beer-Lambert theory, the penetration of ion i can be calculated.

ここで θ の積分区間の下限の $\theta_{\text{lim},\chi}$ は trapping sphere に流入した粒子 i が粒子 j と衝突する確率であり、次の式と $\theta_{\text{lim},\chi} = \sin^{-1}(b_{\text{lim},\chi}/\chi)$ を用いて算出できる。

$$b_{\text{lim},\chi} = a_{ij} \sqrt{1 - \frac{z_i z_j e^2}{2\pi m_{ij} c_{ij}^2 \epsilon_0} \left(\frac{1}{a_{ij}} - \frac{1}{\chi} \right)} \quad 4-29$$

残念ながら、Hoppel & Frick では χ の正確な計算方法は与えておらず、実験的に得られるある温度・圧力下におけるイオン間の再結合速度定数から見積もる方法のみが提案されている。この既知の再結合速度定数をここでは β_{input} と定義し、次の式で表される Natanson の式¹⁰¹に代入することで ± 1 価に帯電したイオン間の trapping distance を算出している。

$$\beta_{\text{input}} = \frac{\pi \chi^2 c_{ij} f(g) \left\{ 1 + \frac{e^2 \lambda_{ij}}{4\pi \epsilon_0 k_b T \chi (\chi + \lambda_{ij})} \right\}}{1 + \frac{\pi \epsilon_0 k_b T \chi^2 f(g)}{e^2 \lambda_{ij}} \left\{ 1 + \frac{e^2 \lambda_{ij}}{4\pi \epsilon_0 k_b T \chi (\chi + \lambda_{ij})} \right\}} \quad 4-30a$$

$$\frac{\exp \left\{ 1 + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 k_b T \chi (\chi + \lambda_{ij})} \right\}}{\left[\exp \left\{ 1 + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 k_b T \chi (\chi + \lambda_{ij})} \right\} - 1 \right]} \quad 4-30b$$

$$f(g) = 2\omega - \omega^2 \quad 4-30b$$

$$\omega = 1 + 2 \left| \frac{\exp(-g)}{g^2} + \frac{\exp(-g)}{g} - \frac{1}{g^2} \right| \quad 4-30c$$

$$g = \frac{2\chi}{\lambda_{ij}} \quad 4-30d$$

式 4-27 および式 4-29 から求められる β_8 を式 4-11a に代入すると最終的に衝突速度定数が得られると考えられる。しかし、trapping distance の計算にイオン間衝突速度定数が必要であるため、本モデルをイオン間衝突速度定数の算出に用いることは実用的ではない。あるいは特定の圧力、温度におけるイオン間再結合速度定数から trapping distance を求め、異なる温度・圧力条件におけるイオン間再結合速度定数に用いることができると考えられる。しかし、この方法もイオン間の trapping distance が異なる条件に適用可能かどうかを疑う必

要がある。以上より、Hoppel & Frick のモデルをイオン間の再結合速度定数の計算に用いることは現実的ではないといえる。実際、Hoppel & Frick のオリジナルの論文や以降の引用では粒子の荷電・中和理論モデル用いられており、粒子の荷電モデルとしての利用が適切であるといえる。

4.2.4 連続体—分子動力学モデル

一度、Filippov⁹⁷によって提案された式 4-10 に戻る。この式に必要な不定数は衝突確率 p_s のみであり、非常にシンプルに衝突速度定数を得ることができる。MD シミュレーションを用いてこの衝突確率を計算するために直交座標系における粒子 i を Limiting sphere の表面 $(0, \delta, 0)$ に、粒子 j を中心 $(0, 0, 0)$ に初期速度を Figure 4-4 と同様に計算して与えた。配置された各イオンを中心として計算ドメイン 1、2 を作成し、各ドメインにガス分子として He 分子を 1000 個ずつ配置し、初期速度を Maxwell-Boltzmann 分布に従って与えた。このとき、各計算ドメインのサイズはガス分子の密度から決定し、ドメイン内にガス分子を 1000 個配置したときに圧力が設定値を再現できるようにした。各ドメインは常にそれぞれのイオンを中心として動き、境界条件は周期境界条件を適用した。この計算条件を用いて、すべての原子の運動を分子動力学法により微小時間幅 1.0 fs で逐次的に解き、Figure 4-6 に示すような粒子の軌跡を得る。この軌跡を(1)衝突、(2)非衝突、(3)分類不可能の 3 種類に次のように分類する：(1)イオン間の距離が衝突半径 a_{ij} よりも小さくなったとき、(2)イオン間の距離が Limiting sphere の半径を超えたとき、(3)十分な計算時間内に(1)および(2)のイベントが起きなかったとき。衝突確率は全計算試行回数 $((1) + (2) + (3))$ と(1)の比または(1) + (3)の比として計算した。本研究では十分な計算試行回数を保証した衝突確率を得るため、(1)のイベントが最低 100 回確認できるまで計算を試行した。また、Fuchs の流入速度が平均熱運動速度のみで一定であるという仮定の妥当性を検証するために、流入速度として電気泳動速度を考慮しない場合の衝突速度定数も計算した。さらに、ガス分子を粒子周りに配置しない場合の衝突速度定数の計算を行なうことで、今度は Fuchs の仮定の中でも、“Limiting sphere 内における粒子—ガス分子間の衝突が無視できる”という仮定の検証も実施した。ここで、前述の衝突及び非衝突に分類することのできない(3)はこのガス分子を含まない条件において、遠心力と静電気力が釣り合った時に観測され、衛星軌道を描く。ガス分子が周りに存在するときは粒子とガス分子の衝突が生じるために必ず衝突、非衝突に分類される。

原子間に働くポテンシャルは、 $\text{NO}_2^- - \text{NH}_4^+$ およびイオン—ガス分子間のポテンシャルは全て Lenard-Jones 6-12 型と静電気力の和で表した。 $\text{NO}_2^- - \text{NH}_4^+$ 間のポテンシャルは静電気力が長距離力で常に働いている状態を再現するために、全シミュレーション時間にわたって計算した。一方で、イオン—ガス分子の相互作用には静電気力が含まれていないため、近距離力を効率的に計算できるカットオフ法を用いた (カットオフ距離 15 Å)。ここで、イオン—ガス分子間の相互作用は各計算ドメイン内でのみ相互作用するものとした。これに

よりドメインを分離して計算の効率を向上させながらも、計算ドメインの重なりによる（イオンから見た）ガス分子濃度の上昇を回避することが可能になる。また、 NO_2 および NH_4^+ のポテンシャルパラメータは AMBER 力場¹⁰²から与え、存在しない相互作用は Lorentz-Berthelot 則¹⁰²により与えた。部分電化は NIH データベースの値を参照した（Table 3-2）。結合ポテンシャルおよび角ポテンシャルはすべて調和振動子の形で与え、それらのポテンシャルパラメータも AMBER 力場¹⁰²から与えた。最後に、ガス分子間の相互作用は粒子間の衝突速度定数に大きな影響を与えないものであるとし、He-He 間に働くポテンシャルは無視した。実際、ガス分子間のポテンシャルを考慮する・しない MD 計算から得られた拡散係数はどちらもほぼ同じ値を与えたことから気相中という 2 体衝突が主な状況においてこの仮定は成立するものであると考えられる。

最初に不定数が p_δ のみと触れたが、計算の入力値として Limiting sphere のサイズおよび衝突距離が必要である。まず、分子動力学シミュレーションが正しい拡散現象を再現できていれば、拡散方程式による物質輸送を再現することが可能であるため、 δ はどこまででも広げることが可能である。しかし、広すぎる計算領域は計算時間を大幅に増加させ、計算効率の低下および計算誤差の増大を招く。従って、計算領域は可能な限り小さくすべきである。一方、小さすぎる場合は、境界における静電ポテンシャルが大きすぎる、ガス分子との衝突確率を正しく表すことができないなどの不具合が生じ、異なる値を示す。もうひとつの入力値である a_{ij} に関して、イオン間衝突における衝突距離はイオンが再離脱不可能な距離のことを指し、これを理論的に見積もることは非常に困難である。従って、これら 2 つのパラメータの見積もりも本研究では行なった。これに関しては次の結果の考察で述べる。

以上の計算はすべて岡崎および Minnesota 大学のスーパーコンピュータを用いて実施した。また、計算コードは C++により自作し、一部オープンソースの分子動力学シミュレータ（LAMMPS¹⁰³）を参考に記述した。

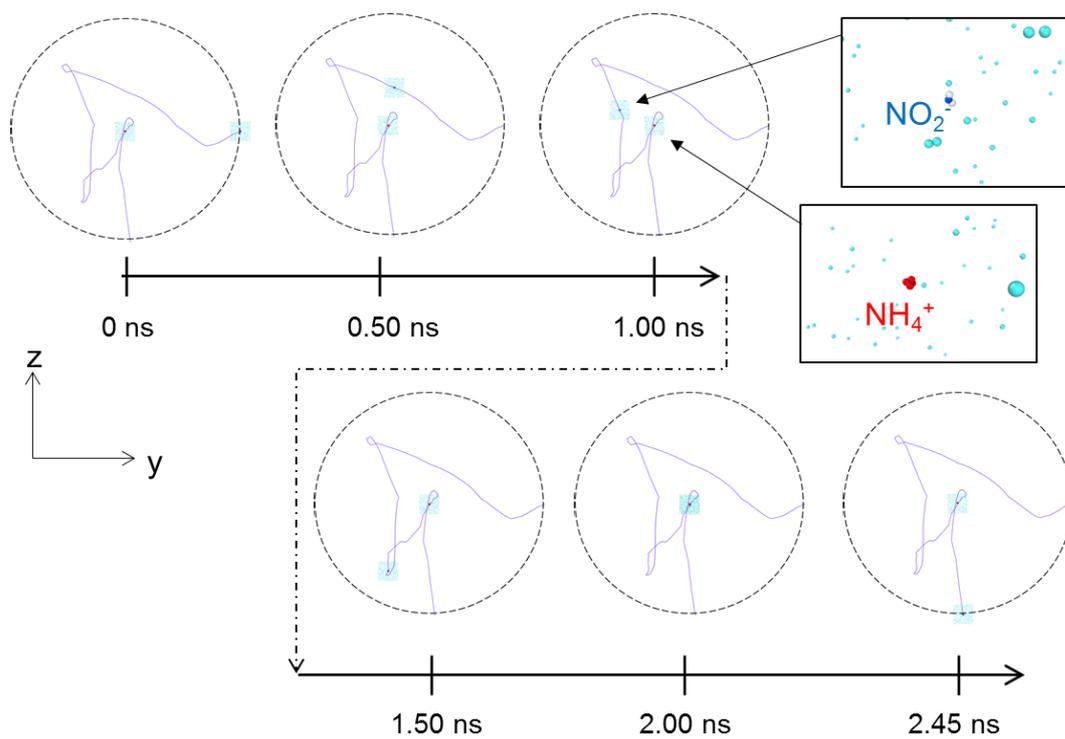


Figure 4-6 Depiction of relative ion trajectories during a single molecular dynamics simulation (100 kPa). Each ion (center ion: NH_4^+ , entering ion: NO_2^-) is surrounded by 10^3 He atoms which do not interact with one another but fully interact with the atoms in the ion they are assigned to.

4.2.5 衝突速度定数の無次元化

最後に、速度定数の無次元化について述べる。無次元衝突速度定数 H は Gopalakrishnan らによって定義され、Diffusive Knudsen number (Kn_D) を用いて次のように表される。

$$H = \frac{\beta_{ij} m_{ij} \eta_C}{f_{ij} a_{ij}^3 \eta_f^2} \quad 4-31$$

$$Kn_D = \frac{\sqrt{m_{ij} k_b T} \eta_C}{f_{ij} a_{ij} \eta_f} \quad 4-32$$

ここで、 f_{ij} は $(D_i + D_j)/k_b T$ で定義される friction factor であり、 η_C 、 η_f はそれぞれ連続体領域および自由分子領域における増強因子である。 Kn_D は粒子間衝突における振る舞いを表し、 $Kn_D \rightarrow \infty$ は自由分子領域における衝突を、 $Kn_D \rightarrow 0$ は連続体領域における衝突を意味する。2 体間に働く力がクーロン力のみである場合、増強因子は次のように定義できる。

$$\eta_C = \frac{\Psi_E}{1 - \exp(-\Psi_E)} \quad 4-33$$

$$\eta_f = 1 + \Psi_E \quad 4-34$$

$$\Psi_E = -\frac{z_i z_j e^2}{4\pi \epsilon_0 k_b T a_{ij}} \quad 4-35$$

Ψ_E は粒子間の衝突表面における静電ポテンシャルと熱運動ポテンシャルの比である。また、Gopalakrishnan and Hogan は Langevin dynamics 法を用いたシミュレーションにより、次の帰方程式を導出した。

$$H_{HS} = \frac{4\pi Kn_D^2 + 25.836 Kn_D^3 + \sqrt{8\pi} 11.211 Kn_D^4}{1 + 3.502 Kn_D + 7.211 Kn_D^2 + 11.211 Kn_D^3} \quad 4-36$$

近年の無次元化に関する一連の研究により、粒子—粒子^{94,104}、粒子—気体分子⁹²、粒子—イオンならびに斥力の働くイオン間およびファンデルワールス力や影像力などの近距離力のみが働くイオン間^{93,105}の衝突速度定数はこの式で計算できることが示されている。さらに

最新の Chahl & Gopalakrishnan の研究⁹³では長距離で働く引力に適用できる回帰方程式が次のように提案された。

$$H = e^{\mu} H_{\text{HS}} \quad 4-37a$$

$$\mu = \frac{C}{A} \left\{ 1 + k \frac{\ln(Kn_D) - B}{A} \right\}^{\frac{1}{k}-1} \exp \left[- \left\{ 1 + k \frac{\ln(Kn_D) - B}{A} \right\}^{\frac{1}{k}-1} \right] \quad 4-37b$$

$$A = 2.5 \quad 4-37c$$

$$B = 4.528 \exp(-1.088\Psi_E) + 0.7091 \ln(1 + 1.53\Psi_E) \quad 4-37d$$

$$C = 11.36\Psi_E^{0.272} - 10.33 \quad 4-37e$$

$$k = -0.003533\Psi_E + 0.05971 \quad 4-37f$$

上式は($0 < \Psi_E < 60, Kn_D < 2000$)の範囲で適用可能である。近年では、粒子の荷電効率の計算に同式を適用し、実験結果と比較、良好に再現できることも示され⁹⁵、非球形粒子への拡張も試みられている⁹⁶。

4.3 Continuum-Molecular dynamics 法の評価

4.3.1 Limiting sphere の半径の選定

本研究では Limiting sphere 半径を最適化するため、大気圧近傍 (100 kPa) の条件で連続体—分子動力学法を用いて Limiting sphere ごとの衝突確率および衝突速度定数の算出を実施した。このとき、衝突半径は物理的なイオン間の衝突距離として式 2-12 と拡散係数から求められるイオン半径 a_i および a_j の和として $a_{ij} = 3.35 \text{ \AA}$ を与えた。Figure 4-7 は基準値として Fuchs モデル⁸⁶ で用いられる Limiting sphere 半径 δ_F を用い、この値に対する比率 (δ/δ_F) として Limiting sphere を変化させたときの結果を表している。(a) は衝突確率を示しており、(b) は (a) の結果を式 4-11b に代入して計算した速度定数を $4\pi a_{ij} D_{ij}$ で無次元化した値を表している。衝突確率は横軸の値が 0.5 を越え始めたあたりから単調に減少している。一方、速度定数は同じ範囲において、ほぼ一定の値を示していることがわかる。これより、本 MD シミュレーションではイオンの拡散を正しく表せることが示され、また、大気圧条件下ではおよそ $0.5\delta_F$ 未満では純粋な連続体領域における輸送理論を適用することができないことも示された。この結果より本研究では十分に大きな Limiting sphere 半径として $\delta/\delta_F = 1$ すなわち式 4-12 で与えられる値を用いることとした。

また、横軸 0.5 未満は衝突速度定数の激しい上下が観測された。この挙動については明確な原因の解明にはいたっていないがイオン間に働く静電気力による速度の絶対値およびベクトルの複雑な変化によって引き起こされているものであると考えられる。Figure 4-4 でも示しているように、Limiting sphere のサイズが小さいと、初期速度が大きくなり、流入角度は小さくなる。特に、流入角度が浅くなることで、極端に Limiting sphere のサイズが小さいとき (Figure 4-7 における $\delta/\delta_F < 0.2$)、衝突確率を過大評価してしまうことになる。一方で中程度のとき (Figure 4-7 における $0.2 < \delta/\delta_F < 0.5$)、入射角度は少し浅く、速度は大きくなる。これにより、粒子間に働くポテンシャルから離脱しやすくなり、衝突確率が低下したと予想できる。

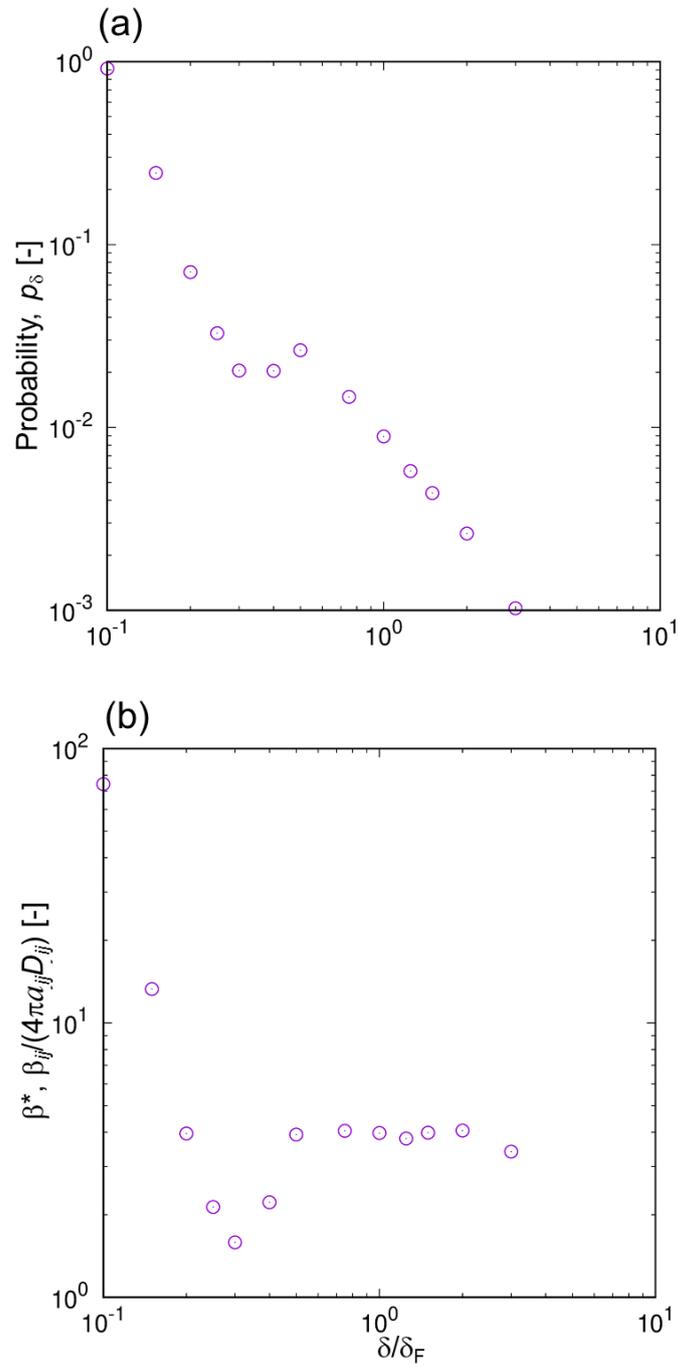


Figure 4-7 Resulting probability of collision (a) and recombination rate coefficient (b) for variable values of the limiting sphere radius, δ , normalized by the Fuchs limiting sphere radius, equation 4-12. The recombination rate coefficient is normalized by the hard-sphere continuum value.

4.3.2 衝突速度定数の計算結果—Fuchs の自由分子領域仮定の再現

媒体ガス分子を MD 計算に組み入れた計算結果について議論する前に、まず、ガス分子なしで行なった計算結果の評価を行なう。Fuchs の理論でも同様の仮定を用いていることから、本計算結果は Fuchs の理論を再現するはずであり、これによって MD を用いた計算の妥当性を評価できると考えた。Figure 4-8 の(a)および(c)が流入速度として熱運動速度と電気泳動速度を考慮したときおよび Fuchs と同様に熱運動速度のみを考慮したときの衝突確率を表す。また、(b)および(d)は式 4-11b を用いて(a)および(c)の結果を換算した衝突速度定数を表している。各グラフにおいて、白抜きおよび塗りつぶしは衝突、非衝突が分類不可能だったケースをすべて非衝突としてときおよび衝突として扱ったときの結果を表す。衝突確率のグラフにおける破線は Limiting sphere の内部を連続体領域および自由分子領域と仮定したときの理論線推定線である。Limiting sphere 内を連続体領域と仮定すると連続体である外部との境界線がなくなるため、すべて衝突 ($p_8 \rightarrow 1$) となり、自由分子領域を仮定すると Fuchs の理論と同じになるため式 4-19 で衝突確率を表すことができる。Figure 4-8 のように、MD シミュレーションの結果は Fuchs の理論を非常に良好に再現しており、特に、白抜きの場合はほぼ一致しているといえる。従って、MD 上では分類不可能な衛星軌道のような軌跡は MD 計算では取り扱えないほど長時間かけて Limiting sphere を離脱するものであると考えられる。しかし、実際は Limiting sphere 内にはガス分子が存在するため、長時間衝突せずに対流し続けることは現実的ではない。本結果により、衝突速度定数の算出はガス分子（第三体）の影響を考慮する必要があることが示唆された。

次に、衝突速度定数内の破線は Limiting sphere 内外部ともに連続体および自由分子領域であるときの理論線を表し、実線は Fuchs⁸⁶ および Hoppel and Frick⁸⁸ の理論線を表している。Hoppel and Frick の $\chi = 13.0$ 、14.8 nm はそれぞれの結果での 100 kPa における衝突速度定数（未分類をすべて衝突としたとき、図中塗りつぶし）から式 4-30 を用いて算出した trapping distance である。また、 $\chi = 5.55$ および 5.57 nm は 100 kPa における衝突速度定数（未分類をすべて非衝突としたとき、図中白抜き）から式 4-30 を用いて算出した trapping distance である。衝突確率と同様に白抜きは Fuchs の理論を非常に良く再現していることがわかる。一方、MD 計算の結果をもとに描いた Hoppel and Frick の理論は、ガス分子とイオンとの衝突により、MD では未分類であったケースがすべて衝突に分類されたときの理論線を表している。従ってこの理論線と塗りつぶしの計算結果の一致も本 MD 計算が良好に動作していることを証明しているといえる。

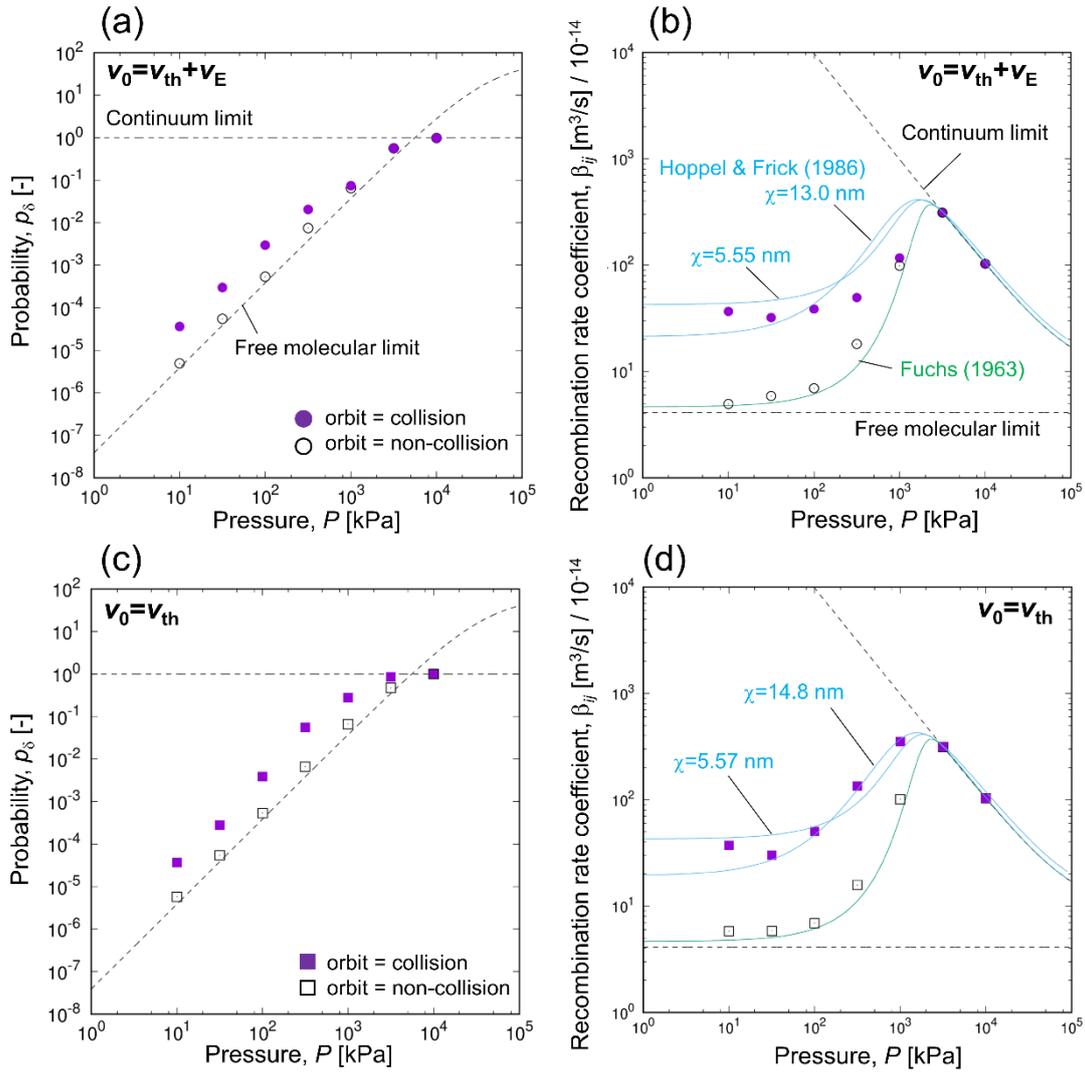


Figure 4-8 The probability of collision, (a) & (c), and recombination rate coefficient, (b) & (d), resulting from molecular dynamics calculations in the absence of gas molecules. Dashed lines denote the continuum and free molecular limits in all plots. (a) & (b) correspond to ions initiated with initial velocities and angles accounting for both thermal and electrostatic effects, while (c) & (d) correspond to ions initiated with thermal effects only. Closed symbols denote orbiting cases considered as collisions, while open symbols denote results considering orbit ions as non-collision events. In (b) & (d) prediction of Fuchs (1963), and of Hoppel & Frick (1986) are shown. The Hoppel & Frick predictions are based upon the recombination rate coefficient at 100 kPa from simulations as an input, leading to the χ values shown in each plot.

4.3.3 衝突速度定数の計算結果—媒体分子の速度定数への影響

本論文では、ランダムにイオンの初期（境界）速度を作成して、衝突確率を計算する手法を取っている。これは、この手法の計算効率が良いと判断したためであり、最低 100 回の衝突イベントから得られる衝突確率 p_{δ} の誤差も 10% 以下と、信頼性は高い方法である。一方で、さらに厳密な手法は流入速度の大きさと流入角度に対する衝突確率の分布 $p_{\delta}(v_0, \theta_0)$ を計算する手法である。この確率密度関数と Figure 4-3 または Figure 4-4 の確率密度関数の積を積分すると、次のように全体の衝突確率 p_{δ} が得られる。

$$p_{\delta} = \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} p_{\delta}(v_0, \theta_0) \frac{\partial^2 n^*}{\partial v_0 \partial \theta_0} dv_0 d\theta_0 \quad 3-38$$

本研究でも MD シミュレーションを用いて、確率密度関数の解析を有・無の計算条件対して実施した。流入速度、角度に対して衝突確率の確率密度関数 $p_{\delta}(v_0, \theta_0)$ および $p_{\delta}(v_0, \theta_0) \partial^2 n^* / \partial v_0 \partial \theta_0$ の変化から、ガス分子がイオンの軌跡に与える影響について観察した。Figure 4-9(a)、(a) および(a)は 100 kPa における、ガス分子無で分類不可能を非衝突とするとき、ガス分子無で分類不可能を衝突とするときおよび、ガス分子有のときの $p_{\delta}(v_0, \theta_0)$ をそれぞれ表している。これと同様の衝突確率曲線が自由分子領域における Yang *et al.*⁷¹ や Halonen *et al.*¹⁰⁶ でも得られている。 θ_c の実線は Figure 4-3 で同様に示したように、Fuchs モデルで用いられる式 4-18 から得られる臨界衝突流入角度を表している（臨界衝突パラメータ b_c からの関係式を用いて計算した）。 $p_{\delta}(v_0, \theta_0)$ のグラフより、ガス分子無の結果はどちらも衝突、非衝突の境界がはっきり見えており、特に分類不可能を非衝突とするときの結果は Fuchs の臨界衝突流入角度の理論式⁸⁶ によってはっきり区別することができることが示された。これは前節でも示したが、Fuchs の理論⁸⁶ を再現できていることを表し、計算の妥当性を証明するものである。この計算を実施する際、Fuchs の理論線⁸⁶ から非常に遠い位置における衝突確率の計算は省略している (Figure 4-9 における白領域、 $\theta_0 > 7\theta_c$ および $\theta_0 < 0.5\theta_c$)。これは、この角度以降は確実に衝突・非衝突に分類され、計算効率の観点からも、計算すべきではないためである。一方、ガス分子ありの場合は、はっきりと衝突・非衝突を分類できる境界を確認できず、すべての領域において低い衝突確率を示していることが見て取れる。この結果から、衝突確率はガス分子の影響を強く受けることを示しており、厳密な衝突速度定数の計算には本手法のような three body trapping をモデル化できる手法が必要であることが示された。また、流入角度が $100\theta_c$ になっても衝突が確認することから、非常に広範囲にわたってマッピングをしなければなくなり、全体の衝突確率が低いことから信頼性の高い確率密度関数を得るためにはかなりの計算試行回数が必要になり、本手法を用いた衝突確率の解析は現実的ではない。

Figure 4-9(d)、(e)および(f)は(a)、(b)および(c)をもとに作った $p_{\delta}(v_0, \theta_0) \partial^2 n^* / \partial v_0 \partial \theta_0$ のコン

タープロットである。Fuchs のモデル⁸⁶を良好に再現するガス分子無の結果と比較して、明らかに異なる流入条件において、ガス分子有の確率密度が高くなっている様子が見て取れる。この結果より、実際の大気圧条件下におけるイオン間衝突は、ガス分子の影響を無視する Fuchs のモデル⁸⁶で非衝突としている領域において、頻繁に起こっていることが示された。

Figure 4-10(a)はランダムな流入条件を用いたときの衝突確率を表し、(b)がその衝突確率から速度定数に換算した結果である。プロットの種類でガス分子有・無を表しており、2種類の破線はFigure 4-7のときと同様に自由分子領域および連続体領域における理論線を表している。すべての計算条件において低圧から圧力を増加させて時に速度定数の増加し、また、高圧から圧力を増加させたときに速度定数が低下している。この独特の現象はいくつかの先行研究で実験的にも観察されている^{107,108}。また、高圧では連続体理論と一致しており、圧力の減少とともに徐々に自由分子理論に近づいていく傾向は、定性的な液体中における振る舞いから、気体、真空へと遷移していく課程を再現できているといえる。一方、ガス分子有の結果を無の場合と比較すると、有の場合が常に高い衝突確率を示しており、衝突速度定数は“未分類を非衝突”とする場合と比べて一桁ほど高い値を示している。大気圧付近で、流入速度として静電気力を考慮した、ガス分子有のケースにおける速度定数は $1.1 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{s}$ であり、これは Lee & Johnsen¹⁰⁹によって報告されている大気圧下における実験値 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{s}$ と非常に良好に一致している。さらに彼らの報告では 30 kPa 付近における速度定数は $7.0 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{s}$ であり、これもほぼ同じ条件を用いて本研究で推算した値 $6.7 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{s}$ とよく一致している。これらの実験結果との一致は、イオン間の再結合速度定数の解析にはガス分子の影響を考慮する必要があることを強く示していることになる。本研究で開発した Continuum-Molecular dynamics 法は特別なフィッティングパラメータを用いることなく (Lenard-Jones パラメータのみで)、実際の衝突現象、速度定数を再現することに成功しており、現状では唯一の解析法・ツールであるといえる。

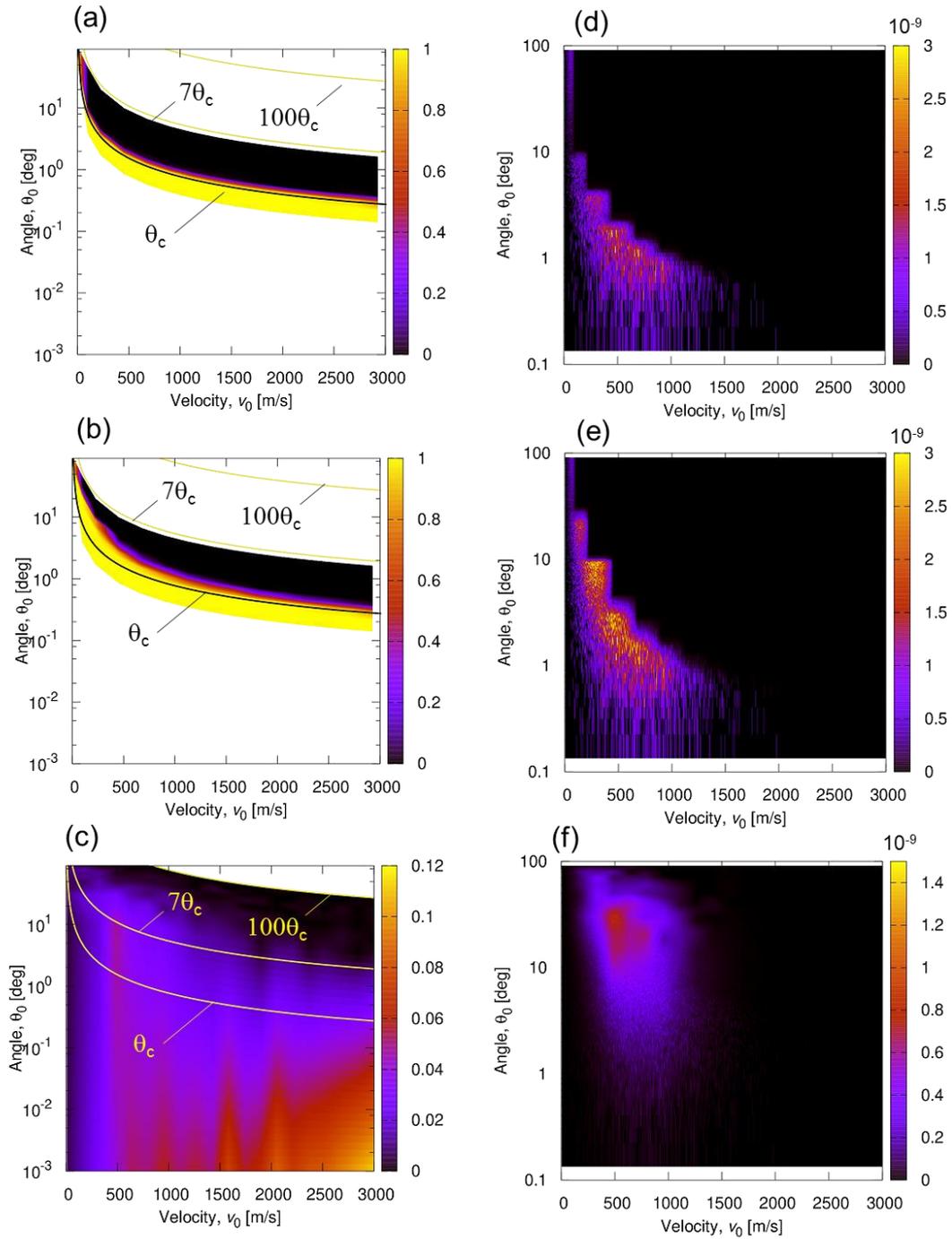


Figure 4-9 The probability of collision as a function of θ_0 and v_0 at 100 kPa, for simulations with no gas molecules and ignoring orbiting events (a), no gas molecules but counting orbiting as collision (b), and including gas molecule-ion collision (c). For the three examined cases, the resulting products of the probability of collision and joint probability density function for the initial angle and velocity are shown in (d), (e), and (f), respectively.

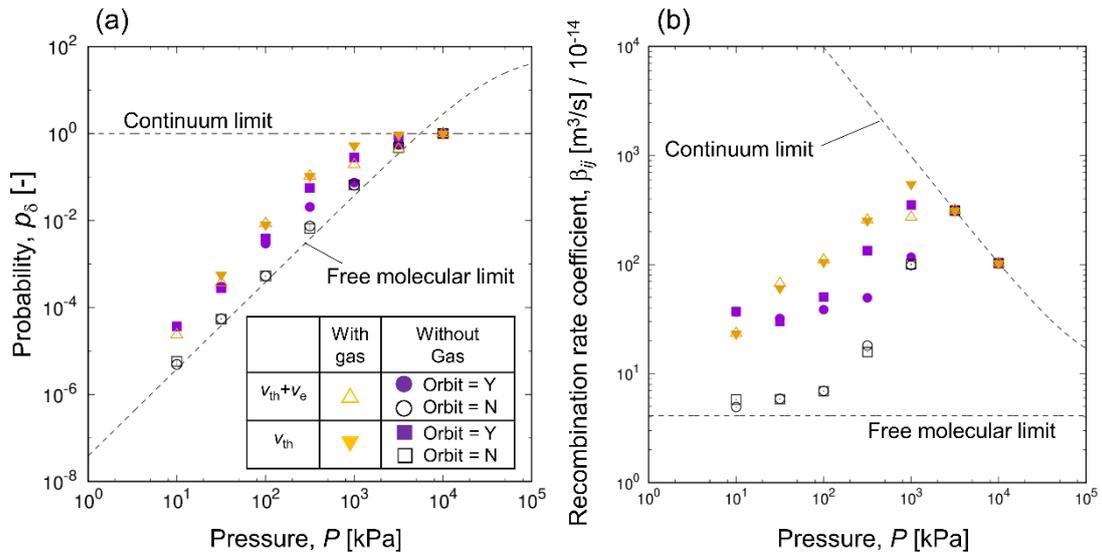


Figure 4-10 The probability of collision (a) and recombination rate coefficient (b), both considering gas molecules (triangles) and neglecting gas molecules (circles) wherein orbit is considered collision. Closed symbols denote initial velocities and angles accounting for both thermal and electrostatic effects, while open symbols are for calculations with thermal initial velocities only.

4.3.4 イオン間衝突距離の算出と衝突速度定数の無次元化

本章の最後に Langevin dynamics 法を用いて導出された無次元衝突速度定数の推定線との比較を実施する。しかしながら、無次元化には衝突距離 a_{ij} が必要であり、前章で述べた通り、イオン間再結合において、衝突距離を簡単に定義することはできない。そこで、100 kPa で流入速度に静電ポテンシャルの効果を入れ、ガス分子を計算に含んだ条件において、衝突判定距離を変化させて衝突速度定数の計算を行なった。Figure 4-11 が示すように衝突距離を縮めていくと衝突速度定数は徐々に小さくなっていくが、ある程度小さくしていくとはほとんど変化しなくなっていく領域が現れる。この変化しなくなる領域の最大衝突判定距離が実際の衝突距離である。本研究では変化している領域および、しない領域の曲線フィッティングから衝突距離を 12.8 Å と定めた。これは先に求めた物理的な衝突距離 3.35 Å よりも明らかに大きい値であり、イオン間の静電ポテンシャルから離脱することができない距離であるといえる。

Figure 4-12 は式 4-31 で定義される無次元衝突速度定数を式 4-32 で定義される拡散クヌッセン数 Kn_D に対してプロットした結果である。プロットは定義した衝突距離 12.8 Å を用いてシミュレーション結果を無次元化したものである。連続体理論 ($H=4\pi Kn_D^2$) および自由分子理論 ($H=(8\pi)^{0.5}Kn_D$) をそれぞれ破線で表し、実践はそれぞれ Fuchs モデル⁸⁶、Hoppel & Frick モデル⁸⁸ および Chahl & Gopalakrishnan⁹³ の推定線を表している。Hoppel & Frick の理論では trapping distance の半径として 100 kPa の計算値と式 4-30 により算出した $\chi = 21.6$ nm を用いている。 $Kn_D < 100$ の条件において、Hoppel & Frick モデル、Chahl & Gopalakrishnan の推定線および本シミュレーション結果が良好に一致している。これらの不一致は $Kn_D > 100$ で現れ始め、 $Kn_D > 1000$ で顕著になっている。この $Kn_D > 1000$ は Chahl & Gopalakrishnan モデルが適用できる上限であり、先に述べたとおり Hoppel & Frick の理論は 2 体衝突理論を包含していないため、低圧 (高 Kn_D 領域) で用いることはできない。一方で、グラフ中には示していないが、無次元静電ポテンシャル Ψ_E として異なる値を代入するとシミュレーション結果と Chahl & Gopalakrishnan の推定線が良好に一致することを確認した。これは Ψ_E の修正により、Chahl & Gopalakrishnan の無次元式を改善できることを示唆しており、この改善により、イオン間再結合速度定数の見積もりを非常に簡素化できる可能性がある。また、Continuum-Molecular dynamics 法の更なる展開として、衝突時の分子の変形や、解離といった分子動力的な視点を用いた衝突を観察が考えられる。つまり、本手法は、分析手法のみならず、大気環境中における新粒子の生成メカニズムやプラズマ中における粒子合成メカニズムといった広い分野の基礎現象を解き明かす手法としてのポテンシャルがある。これらの応用展開については次章以降で取り扱っていく。

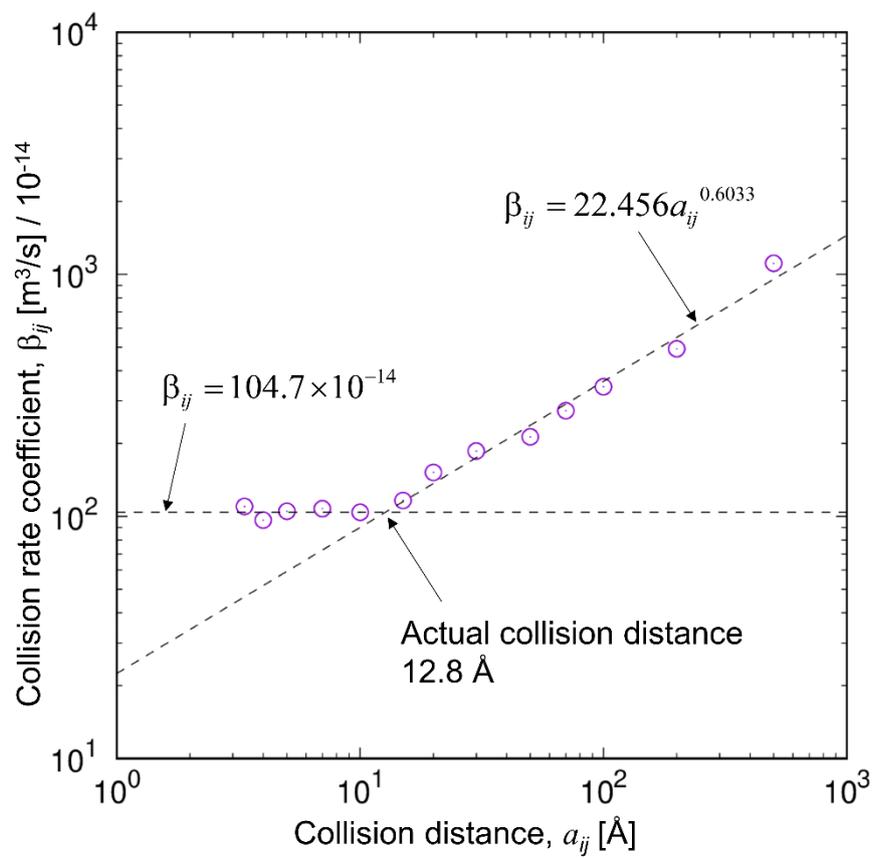


Figure 4-11 The collision rate coefficient as a function of the input collision radius (the distance of NO_2^- and NH_4^+ ions is collision distance) at 100 kPa.

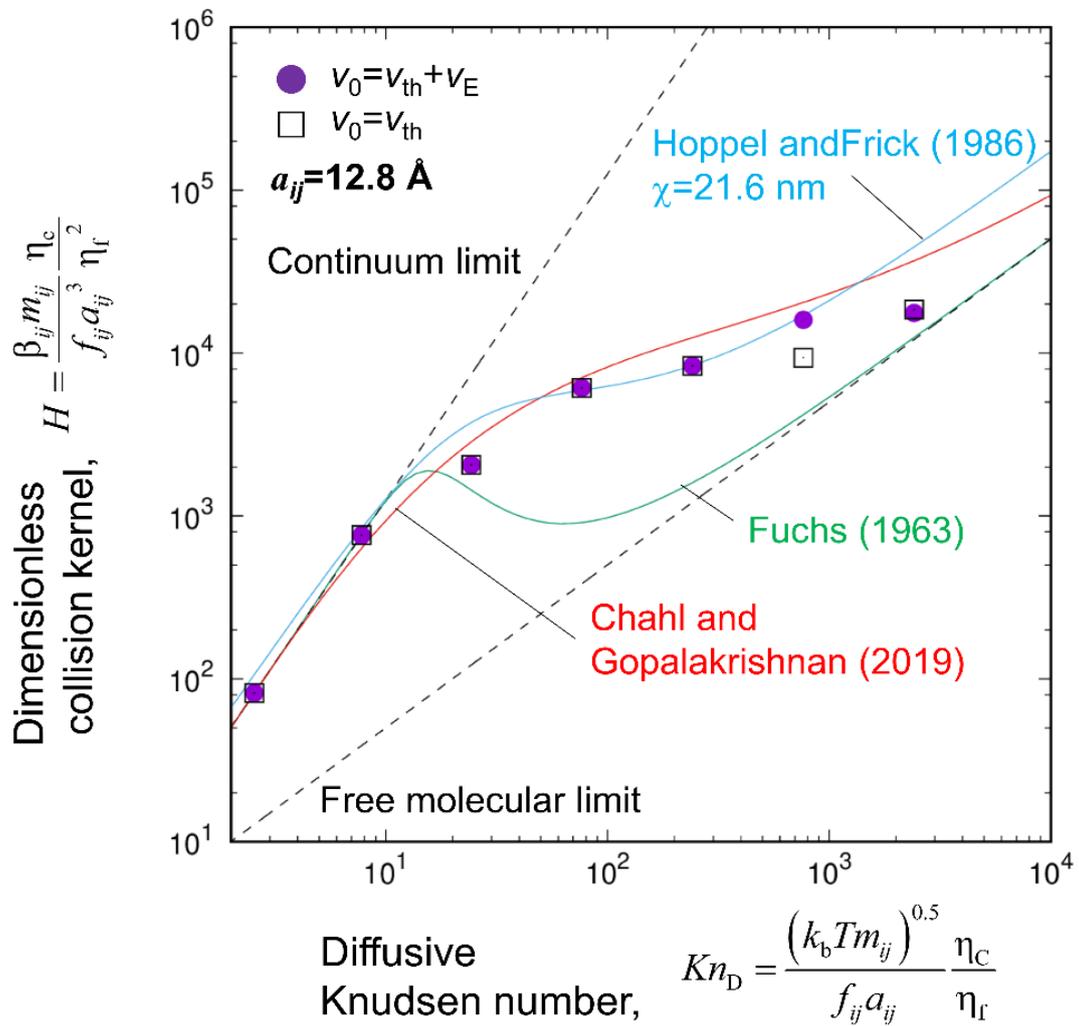


Figure 4-12 The dimensionless recombination rate coefficient as a function of the diffusion Knudsen number. All dimensionless ratio is defined using a collision distance of 12.8 Å. Predictions based on Fuchs (1963), Chahl & Gopalakrishnan 2019, and fitting using Hoppel & Frick are also plotted.

4.4 まとめ

本章では Fuchs や Filippov らの Limiting sphere モデルをベースとして Continuum-Molecular dynamics ハイブリット法を開発し、これまで不可能であったイオン間再結合速度定数の推算を行なった。本再結合速度定数計算法は(1)計算領域全体にわたってガス分子を配置せず、かわりに、分割した計算ドメインにそれぞれ 1000 個ずつのガス分子を配置する、(2)ガス分子同士の相互作用を解かない、(3)ガス分子はそれぞれのドメインに登録されたイオンのみと相互作用するという 3 つの工夫を加えることにより大幅な計算速度の向上に成功した。計算効率の向上はイオン-中性ガス分子の相互作用を陽に解き、ガス分子と、イオンのすべての自由度を計算に含むこと可能にした。この計算結果は、ガス分子有・無がイオン間再結合プロセスに大きく影響を与えることを明らかにし、これまでの理論計算で用いられてきたモデルでは実際の現象を表現できていないことが明らかとなった。また、Continuum-Molecular dynamics 法はフィッティングパラメータを含むことなく、算出した再結合速度定数は既往の実験によって観測された値を良好に再現していることから、計算の妥当性は保障されている。

本章では媒体分子をヘリウムのみ限定しているが、これを酸素や窒素に拡張してイオン間再結合プロセスを解析することで、イオンの組成が大気環境中におけるエアロゾル荷電プロセスに与える影響を明らかにすることができる。また、水分子などの凝縮性のガス分子を計算に追加することができ、異なる湿度における構造の変化やその構造変化が再結合プロセスに与える影響を調べることができる。さらに、異なる温度、圧力環境におけるクラスタリングや凝縮成長および凝集プロセスなどの正確な速度定数計算への拡張も期待でき、粗視化モデルを用いたサイズの拡張も期待できる。最後に本計算法は衝突速度定数の計算だけには留まらず、様々な物性やイオン間再結合独特の現象を解析することができる。例えば、クラスタリングプロセスで重要な熱力学的な物性の解析にも適用可能であると考えられる（衝突によって昇温した生成物がガス分子との衝突による運動量交換で冷却される課程）。また、イオン間に形成される強い引力により衝突速度が増大し、クラスターや結合の解離が起きる可能性などについても議論することができる。このように、本手法は多くの分野の基礎現象を解析するツールとして非常に有用である。

5 Charge reduction 法を用いたマクロ分子の質量計測

5.1 はじめに

静電噴霧した多価帯電マクロ分子イオン^{110,111}、高分子^{112,113}、たんぱく質¹¹⁴⁻¹¹⁷やその他の生体分子¹¹⁷の Charge reduction は質量分析の特定や、質量分布を測定する際の重要な前処理であり、静電気力による分子の伸張を抑えることで IMS による分離効率が向上するため、質量分析計を用いることなく電気移動度分析計のみで質量分析が可能になる¹¹⁸。一般的に、静電噴霧した多価帯電マクロ分子イオンの帯電数を減少させる方法には2つある。まず、静電噴霧の溶液にカチオンを加え、イオン蒸発を促進する方法で、イオン蒸発によって液滴は徐々に電荷を失い^{119,120}、最終的に残渣として残るマクロ分子の帯電数が小さくなる¹²¹⁻¹²⁴。2つ目は静電噴霧し液滴の蒸発・分裂が終了後に逆極性の小さいイオンと混合し電荷を中和する方法であり、この後者の方法にはいくつかのアドバンテージがある。蒸発・分裂後というタイミングが重要であり、これの前に液滴の電荷が減ると、蒸発分裂過程の速度が落ちる、または分裂が十分に生じず、マクロ分子が凝集するため、液相構造を気相に取り出せるという静電噴霧のメリットが失われる¹¹⁸。

イオンの衝突による電荷減衰の設計には z 価に帯電したマクロ分子イオンと逆極性の1価に帯電した微細なイオンの衝突速度を計算する手法が必要になる。しかし、現在、大気圧でマクロ分子イオンの衝突速度定数を見積もれる計算モデルは存在しない。そこで、3章でこれを計算できるモデルとして Continuum-Molecular Dynamics 法を開発し、Lee & Johnsen が実験的に求めた速度定数を再現できることを確認した。本章ではこの手法を多価に帯電したポリエチレングリコールイオン (PEG、平均分子量 4,600、最大帯電数+7 価) と NO_2^- イオンの窒素雰囲気下における衝突速度定数を計算し、2章で構築した ESI-DMA 実験系を用いて計測した PEG4,600 の大気イオンによる Charge reduction 速度と比較した。

5.2 方法

5.2.1 連続体—分子動力学法を用いた速度定数の予測

本項では多価 ($+z$ 価) に帯電した重合度 105 (分子量約 4,600) の Polyethylene-glycol (PEG_{105}^{z+}) と大気イオンモデルとしての NO_2^- イオンの衝突速度定数 (β_z) を前章で開発した Continuum-Molecular dynamics 法を用いて計算した。

まず計算の全体像を Figure 5-4 に示す。本計算では多価に帯電した PEG を半径 δ の Limiting sphere の中心に配置し、 NO_2^- イオンが Limiting sphere へと流入してくる状況を想定した。外側を連続体領域として解き、Limiting sphere への流入フラックスを得ることができる。さらに、内側におけるイオンの相対軌跡を分子動力学法によって解くことで流入してきた NO_2^- の内、PEG イオンに衝突する確率 p_δ を算出し、式 4-11b を用いて衝突速度定数に換

算した。NO₂の拡散係数は前章と同じ値 (0.1402 cm²/s) を用い、PEG は後述する PEG₁₀₅⁺¹ の電気移動度分析の結果からアインシュタインの関係式を用いて得た (7.24 x 10⁻³ cm²/s)。実際は、各価数に対応した PEG イオンの拡散係数を計算するべきではあるが、Continuum-MD 法では相対拡散係数 ($D_{ij} = D_i + D_j$) を用いるため、分子量の大きい PEG の拡散係数の変化は計算に大きく影響しないものとした。

本計算を実行するにあたってはじめに、Limiting sphere の半径 δ の最適化を行なった。前章に従って、古典的なモデルで広く用いられている式 4-12 より与えられる δ^{98} を基準 ($\delta_{\text{F}} = 355 \text{ \AA}$)として Limiting sphere の半径を変化させたときの衝突速度定数を計算した。この際、衝突半径 a_{ij} は拡散係数同様に 1 価帯電の電気移動度から求めた。Figure 5-2(a)が+7 価帯電、(b)が+1 価帯電の結果でありそれぞれ 1,761 Å および 1,056 Å において安全な Limiting sphere の半径を確認した。先述したように、PEG は帯電数の増加とともに電荷間の反発により伸張し始める。また多価帯電ほど電荷が影響する範囲が大きいことから、多価帯電ほど Limiting sphere の半径を大きく取る必要がある。従って+7 価と+1 価の大小関係は合理的であるとともて+7 価の半径は+6~+2 価にも適用可能であることを示している。従って本研究では+7~+2 価に対して $\delta = 1761 \text{ \AA}$ を+1 価に対して 1056 Å を用いた。

MD 内における PEG のモデル作成のため、まず PEG モノマーユニット(CH₂CH₂O)を 105 個直線的に重合させ、に示すように部分電荷を与えた。さらに、その近傍に NH₄⁺イオンを帯電数+z の数と等しくなるよう等間隔に並べ、AMBER 力場、カノニカルアンサンブル (NVT)、時間幅 0.01 fs の条件下で 10⁷ ステップ (100 ps) 時間発展させ、分子構造を緩和させた。積分法は 2 章で紹介した速度ベルレ法を用いている。次に、構造緩和計算と全く同じ計算条件で、時間幅のみ 0.5 fs に変更して 10⁷ ステップ (5 ns) の計算を行ない、衝突シミュレーションの初期構造を作成した。このプロセスの一連の流れは多価帯電 PEG イオンの緩和プロセスとしてに詳細に記述してある。同様の操作を NO₂にも行い、得られた構造を用いて衝突シミュレーションを実施した。非対称的な構造を持つ PEG イオンにランダムな方向から NO₂イオンが流入してくる状況を再現するため、PEG イオンを Limiting sphere の中心 (0,0,0) に配置する際、重心を回転中心としてランダムに回転させた。また、並進速度は式 4-25 および 4-26 を用いて新たに与えるが、回転、振動などの速度は緩和のときに得られた値をそのまま用いるため、PEG 各分子から PEG の重心の速度を引いた速度を回転・振動速度として与えた。ここまでの重心を回転としたランダムな回転および重心速度の減算は NO₂イオンにも施した。各イオンの周りには 10⁴ 個の窒素分子を圧力が大気圧に近くように、1 辺が 346 Å 内の立方体セルに配置した。本研究では窒素分子は本来の 2 原子分子の形ではなく Lenard-Jones ポテンシャルが $\epsilon = 0.144 \text{ kcal/mol}$ および、 $\sigma = 3.798 \text{ \AA}$ で表される単原子分子として扱い、N₂ と他の原子種間のポテンシャルパラメータはローレンツベルテロ則に従って与えた。

ガス分子間の相互作用は前章と同様に無視できるものであるとした。また、本章で用いた PEG 分子イオンが非球形であることから、前章のような球形対球形の衝突判定を用いる

ことができない。そこで、衝突判定の定義を“各分子イオンを構成している原子の距離が衝突距離を下回ったときに衝突が起きるものとする”とし、本章のシミュレーションで用いている原子の物理的な半径より、衝突半径を 5\AA とした。前章の繰り返しになるが、各計算条件において、十分な統計数が確保された p_8 を算出するため、最低 100 回の衝突を確認するまで計算を繰り返し行なった。

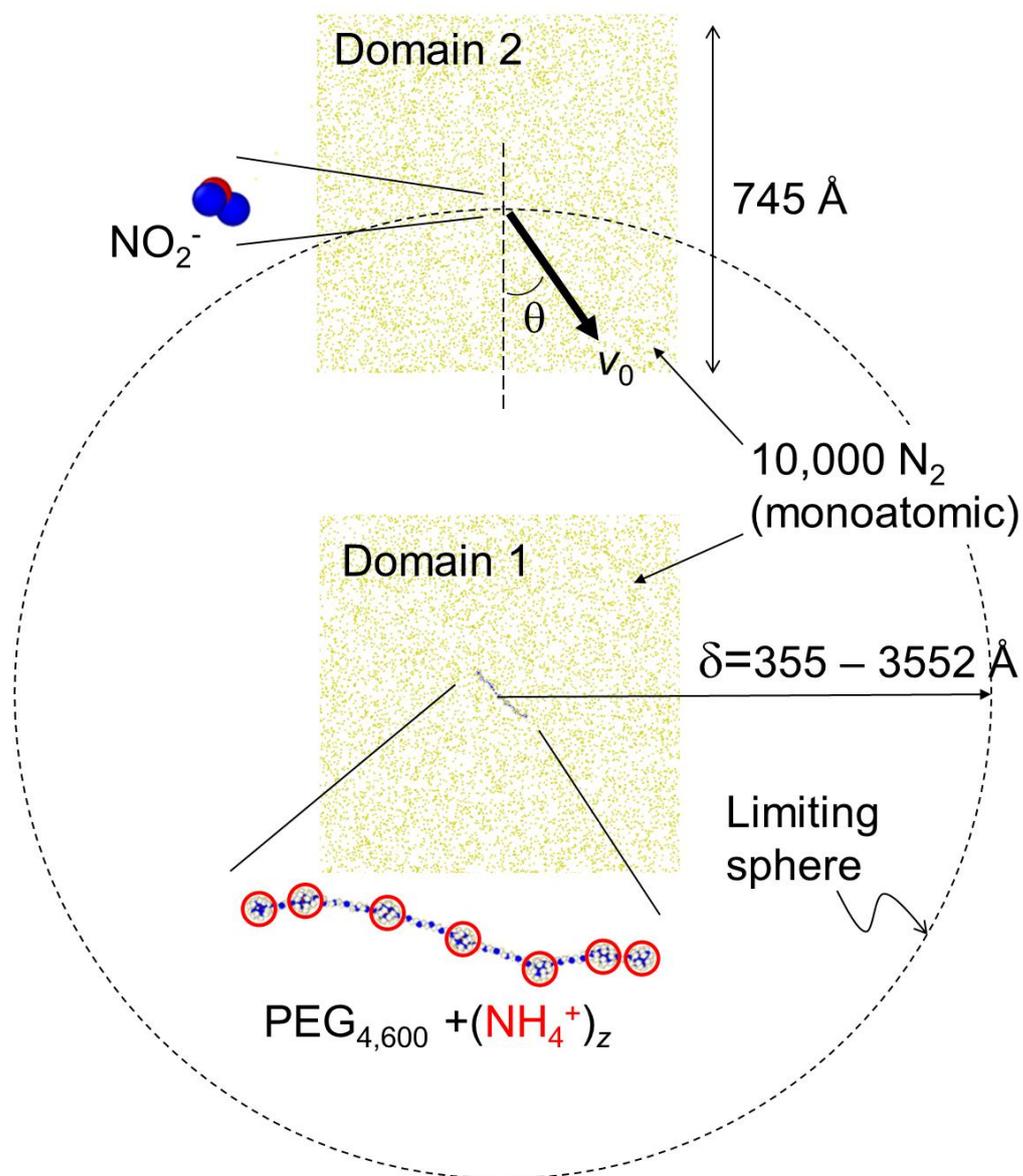


Figure 5-1 A schematic of the molecular dynamics simulation setup used in recombination rate coefficient determination. θ and v_0 refer to the initial speed and entry angle for the NO_2^- into the limiting sphere.

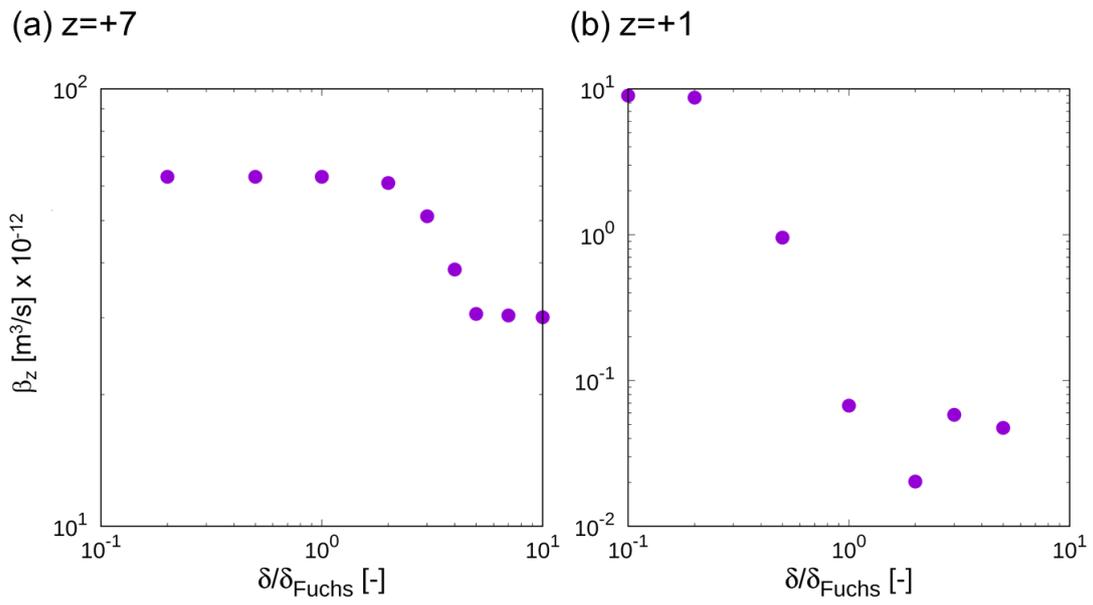


Figure 5-2 Optimization of the limiting sphere radius. (a) +7 and (b) +1

Thermal relaxation (NVT)

There are two domains and these domains are completely independent (even electric force)

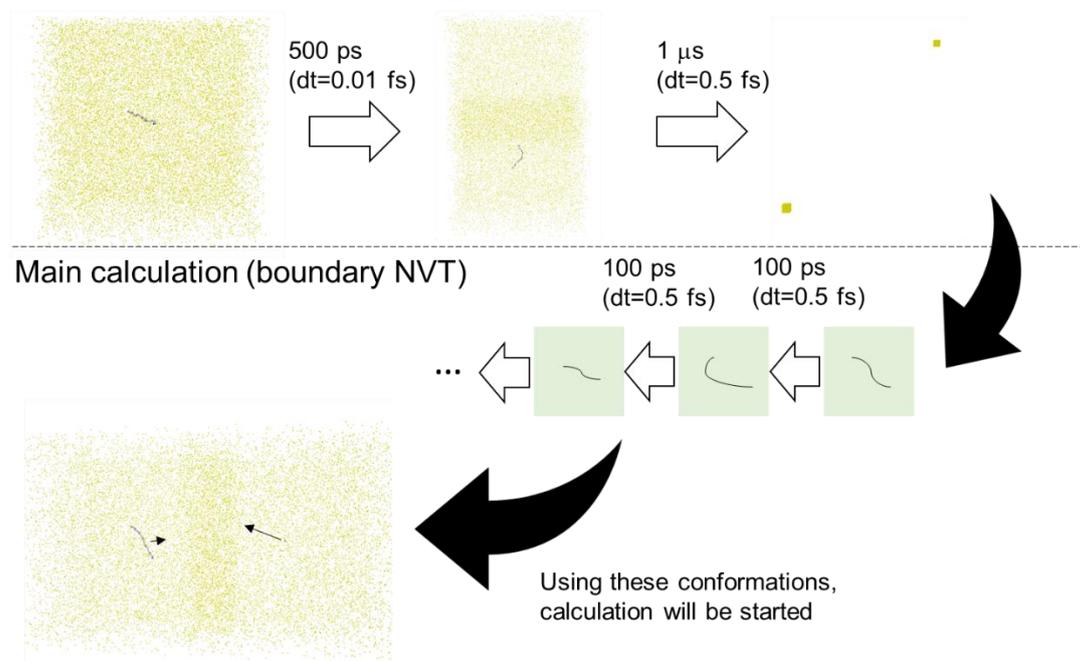


Figure 5-3 A schematic of the calculation flow of the recombination simulation. The simulation has two steps: thermal relaxation (upper panel) and main recombination calculation (lower panel).

5.2.2 実験方法 (ESI-IMS)

静電噴霧法によって発生した PEG 分子イオンの電気移動度移動度分布の Charge reduction 速度を、Figure 5-4 で表す実験経路を用いて計測した。2 章と同様にメタノールと水を 1 対 1 の非で混合した溶媒に平均分子量が 4,600 のポリエチレングリコールを 448 mM、さらにイオン化促進剤として酢酸アンモニウムを 11 mM 溶解したものを静電噴霧し、生成物として多価に帯電した PEG 分子イオンを得た。発生した PEG 分子イオンを放射性物質 (^{241}Am) による空気の電離で生成する大気負イオンと混合・中和した。実際は ^{241}Am からは負イオンのみではなくほぼ同量の正イオンも発生するが、正イオン同士の衝突が起きることは非常に稀であるため、この影響は無視できるものとした。混合器を通過する流量すなわち静電噴霧のキャリアガスの流量 (Q_{ES}) と大気イオンのキャリアガス流量 (Q_{Am}) の和を 6.0 L/min で一定に保ちながら、2 つの流量比を変化させた。分子イオンは経路内沈着率が非常に高く、流量によりチャンバから発生する量が異なるため、2 つの流量比制御により混合器内でのイオンの濃度比を変えることができる。一方で、総流量 (6.0 L/min) および、混合器の体積 (39.7 cc) より、混合器内部における滞留時間すなわち混合時間を 0.397 s とした。混合後は 3.0 L/min を Figure 2-7 で用いた DMA に導入し、全く同じ条件で PEG 分子イオンの電気移動度測定を行なった。本研究で用いた IMS システムは低い電気移動度の PEG 分子イオンを帯電数ごとに分離し、帯電数分布の予測することができる。流量比の変化による電気移動度分布の変化を観察し、中和速度、すなわち Charge reduction 速度を得た。この Charge reduction 速度をシミュレーションと比較した。また、この経路では 2 章と同様に分子イオンの濃度を凝縮核計数器 (CPC、TSI 社、モデル 3776) で計測している。一般的な ESI-IMS では、検出器としてファラデーカップなどのエレクトロメータを用いることが多い。これは (1) 対象とする分子が CPC で検出不可能なほど小さいことが多いことに加え、(2) 静電噴霧法で発生した分子イオンがすべて帯電している、(3) エレクトロメータの流量が比較的フレキシブルなことから、エレクトロメータによる検出が有利なことが多いためである。一方、本研究で用いた PEG の電気移動度径はおおよそ 3.0 nm で、モデル 3776 の CPC で検出下限をクリアしている。さらに、(b) の経路で混合する不純物 (大気イオン) は非常にサイズの小さいイオンであるため、CPC では検出されない。つまり、CPC を検出器として用いることで、PEG イオンと不純物イオンを分離した (PEG イオンのみの) 電気移動度分布の計測が可能になる。

ここで、混合時のイオン濃度は、Figure 5-5 に表す実験経路に示すように、静電噴霧を停止した時の混合器前後におけるイオン濃度をイオンカウンタにより計測し、それらの対数平均値として近似して与えた (Figure 5-6)。また、負イオンの電気移動度は電気移動度分析系の CPC をファラデーカップに換装して Figure 5-7 のように計測できる。最頻値は $1.762 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で、既往研究で測定された値とおおよそ一致していることから本研究における理論計算にはすべてこの値を用いることとした。しかしながら、分子シミュレーション用いている NO_2 イオンは ^{241}Am から発生する負イオンを完全に再現できないため、衝突速度定数

を直接比較することは困難である。そこで本研究では、式 4-31 により、分子動力学で得られた速度定数を一度無次元化し、実験で用いた負イオンの物性値を用いて速度定数に換算しなおすことでシミュレーション-実験間の比較を可能にした。

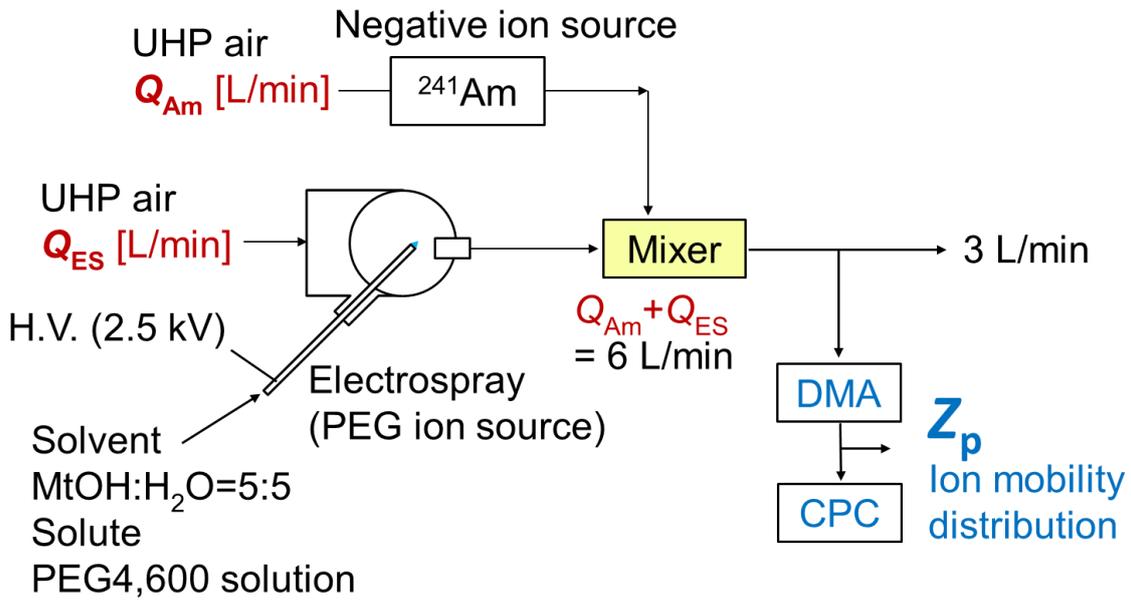


Figure 5-4 Schematic diagram of the experimental setups used to monitor the recombination driven charge reduction process.

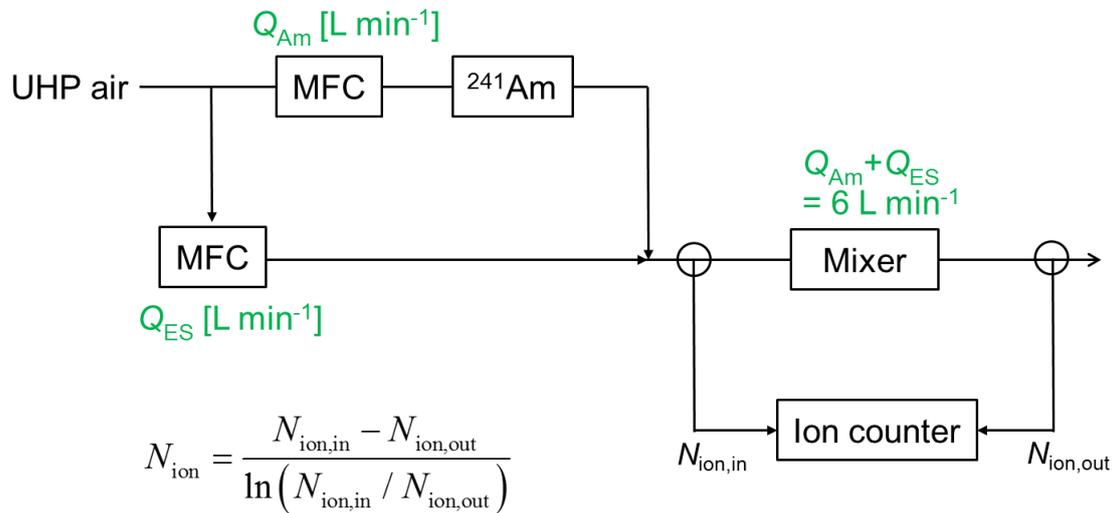


Figure 5-5 Experimental setup for measurement of flow rate depending ion concentration generated from radioactive material ^{241}Am .

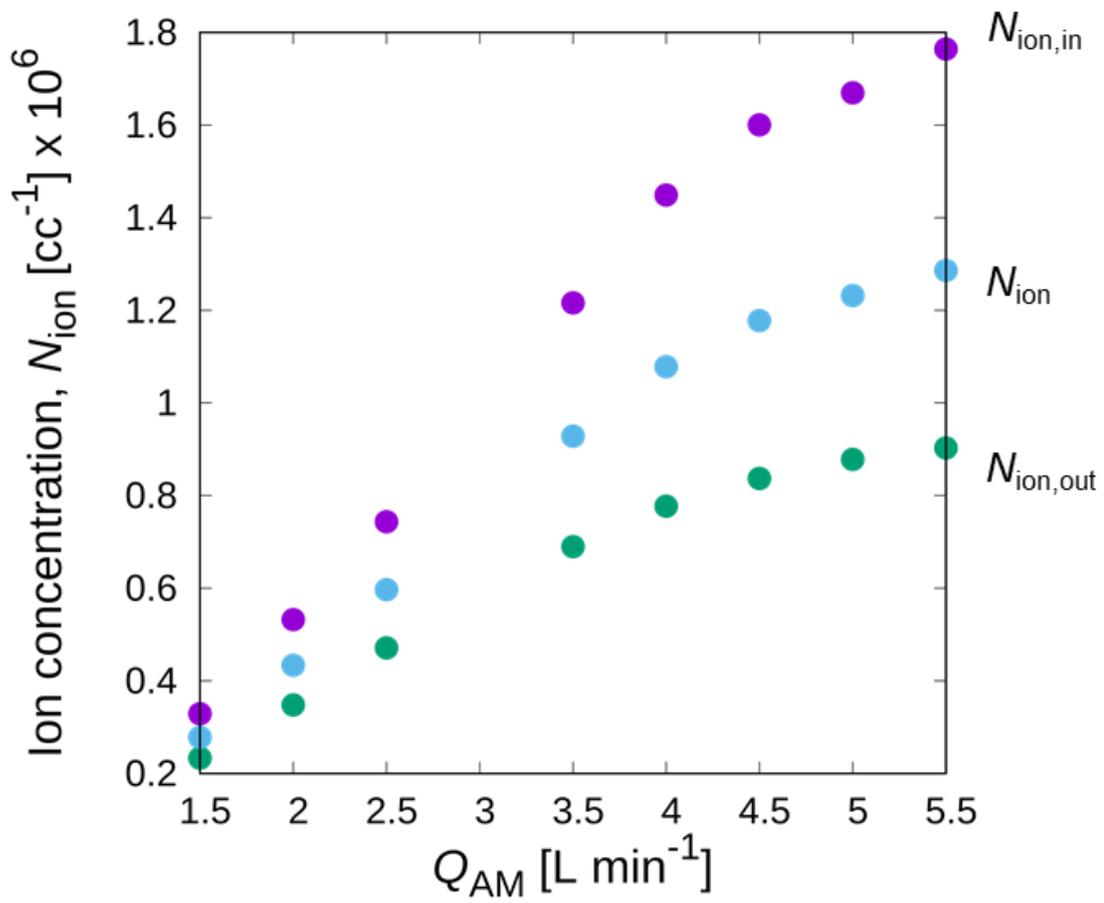


Figure 5-6 Experimental setup for measurement of flow rate depending ion concentration generated from radioactive material ^{241}Am .

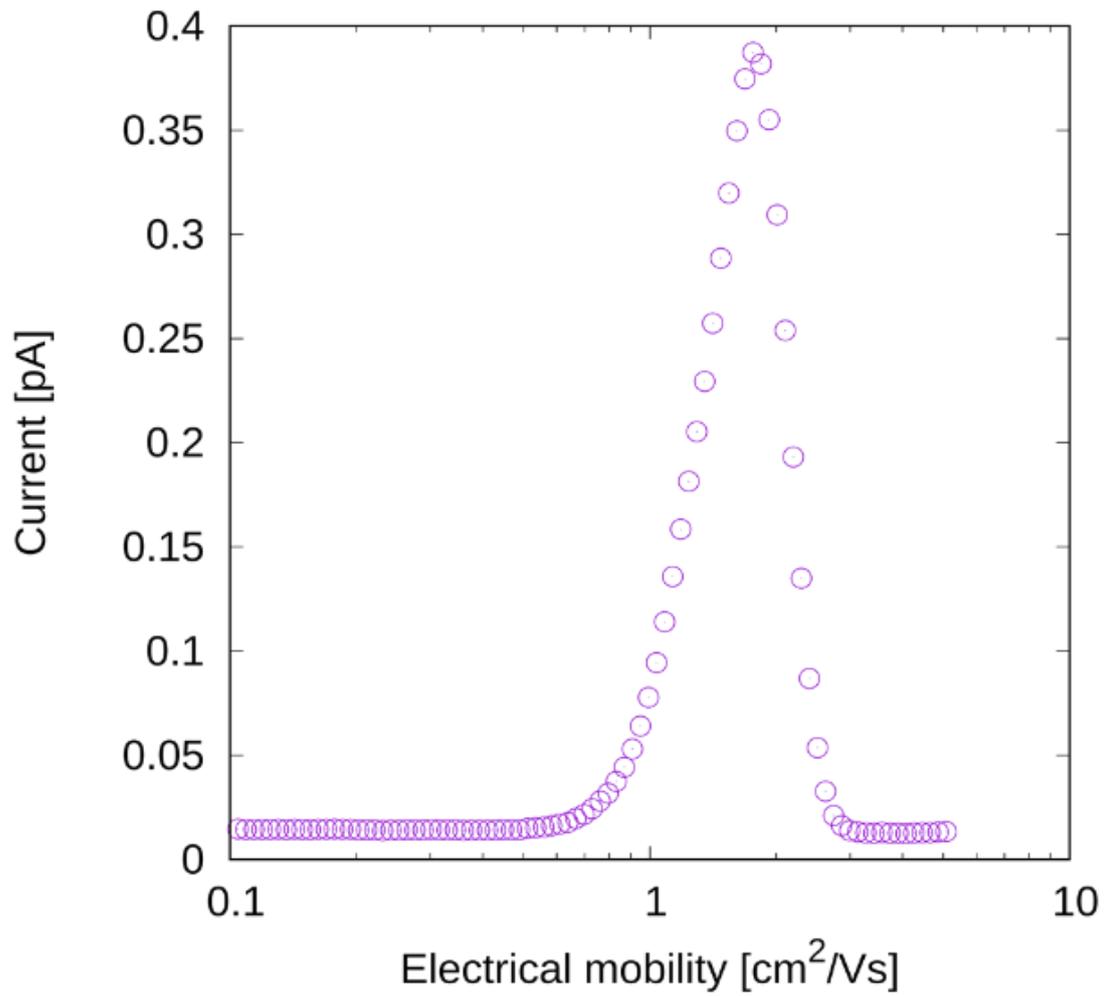


Figure 5-7 Mobility distribution of negative ion generated from ²⁴¹Am. The mean mobility is 1.7 cm²/Vs.

5.3 結果と考察

5.3.1 シミュレーション結果

我々の知る限りでは、本研究は気相中における多価に帯電した分子イオンの Charge reduction 速度を、イオン間再結合速度定数から MD シミュレーションを用いて導き出したはじめての例である。前章で述べたとおり十分に大きい半径をもつ Limiting sphere を用いることに加えて、衝突距離の見積もりが重要である。前章の結果から、5Å は衝突距離として十分に小さいことが確かめられている一方、非球形の PEG 分子イオンの“捕捉距離”は再定義する必要がある。Figure 5-8 に MD シミュレーションから推算した PEG 分子イオンの帯電数ごとの衝突速度定数を、衝突距離の関数として表す。すべての計算条件において 5Å で最低 100 回の衝突を確認している。すべての帯電数において、衝突距離が十分に小さいとき、ほぼ一定の衝突速度定数を示しているが、ある一定の距離以上離れると速度定数は衝突距離の増加とともに上昇し始める。この上昇し始める衝突距離が前章で定義した捕捉距離、すなわち実際の衝突距離になる。本研究では、衝突速度定数が、図中の破線で示される衝突距離 = 5 Å のときの値より 5% 上昇した点を捕捉距離と定義した。この定義によると、 $z=1$ および $z=2$ 以外で分子イオンの捕捉距離は物理的な衝突距離よりも大きくなった。これは、帯電数の増加とともに静電ポテンシャルが影響を及ぼす範囲が大きくなっているためである。

Figure 5-8 中の破線で表される衝突距離 = 5 Å としたときの 1 価帯電における衝突速度定数 $3.9 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$ は既往の窒素または空気雰囲気下において報告されているイオン間再結合速度定数よりも低い値を示しているが、本研究で用いているサイズ領域における実験とシミュレーションまたは理論計算の直接的な比較は行なわれていない（非直接的には定常状態の両極帯電数分布を用いた比較がある）。破線を追っていくと、衝突速度定数は帯電数に非常に強く依存し、1 価帯電と 7 価帯電ではおよそ 3 桁ほど異なる。

Table 5-1 に Limiting sphere のサイズ、Figure 5-8 から見積もった衝突距離、5 Å のときの衝突速度定数および、式 5-1 から計算した断面回転半径（NVT アンサンブルを用いて熱緩和した構造から求めた）を示す。

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum m_i r_i^2}{\sum m_i}} \quad 5-1$$

ここで、 m_i および r_i は PEG を構成する原子 i の質量および重心からの距離であり、右辺平方根内の分母は PEG 分子の総質量を表す。1 および 2 価帯電の結果も含めて、回転断面半径は Figure 5-8 から見積もった衝突距離よりも小さい値を示している。興味深いことに、1 および 2 価帯電の回転断面半径はほとんど同じ値になり、捕捉距離に関しても近い値を表している。さらに、4～6 価帯電においてもこれらはほとんど同じ値を示し、推定した捕捉距離と帯電状態の間に明確な関係を得ることはできなかった。

Figure 5-9(a) に Figure 5-8 から見積もった衝突距離を NVT アンサンブルを用いた熱緩和から得られた分子構造とともに、帯電数の関数として表した。1 価帯電と 2 価帯電の分子構造はほとんど同じ（球形）である。一方、3 価帯電からさらに多価に帯電した場合では PEG 分子イオンは帯電数の増加とともに強くなる分子内部の静電反発により、徐々に伸張していく様子が見て取れる。この構造変化とともに、断面回転半径は大きくなり 1 価から 7 価までの変形でおおよそ 5 倍ほど変化することが確かめられた。4 から 6 価帯電における断面回転半径の恒常性は期待された結果とは異なるが、これは静電反発とは無関係の構造変化であり、分子形状のゆがみや振動に起因すると予想される。その証拠として、3-5 価帯電において大きな断面回転半径の標準偏差が確認された。実際の衝突距離はポテンシャルに依存し、真に一定ではないため、ここで使用している推定方法・推定値は概算方法・概算値程度のものである。

本研究で実施した実験結果との比較と並行して、既往の気相中における速度定数推算に関する結果との比較も行なった。前章でも紹介したように、エアロゾル中における衝突制御反応における近年の一連の研究により、様々な粒子間ポテンシャル、様々な粒子形状に適応可能な無次元衝突速度定数推算式が提案・改良されてきた。式 4-37 で表される推定線はこれまで、非球形粒子、ガス分子⁹²、イオン^{89,105} その他の粒子など^{90,94,104,125} 長距離、短距離ポテンシャルに関わらず広い粒子に適用可能であることが示されてきた。衝突速度定数の無次元化に必要な式 4-31 中で a_{ij} として表される衝突距離は、

Table 5-1 に示す衝突距離 (捕捉距離) を用い、帯電数 1 から 7 の順に 33.5、90.5、30.6、22.2、37.5、33.4 および 15.83 と与え、 Kn_D は 32.3、44.3、9.71、5.27、7.23、5.34 および 2.10 と与えた。

Figure 5-9(b) は推定線とシミュレーション結果を比較した結果で、Figure 5-9(b) 水色四角のプロットで表す H_{HS} は形式的には高圧および低圧における衝突速度定数を正しく与えることが知られている一方、高 Kn_D または高 Ψ_E における粒子間衝突速度定数を過小評価することが指摘されている。そこでこれを修正し、高 Kn_D および高 Ψ_E の速度定数を推算可能な式として、Figure 5-9(b) の緑三角プロットで表す $H(Kn_D, \Psi_E)$ が近年開発された。はほとんど同じ値を示している。これらの結果を比較より、1 価帯電の結果を除いて、Continuum-MD で推算した速度定数は H_{HS} よりも 2-5 倍ほど大きな値をとっている。一方で、Chahl & Gopalakrishnan⁹³ の推定線を大きく下回る結果が得られた。

Chahl & Gopalakrishnan の推算式⁹³ は Gatti & Kortshagen¹²⁶ が開発した $\Psi_E = 30$ 付近における正帯電のイオンと負帯電の粒子間の衝突理論を良好に再現していることから、本研究にも適用可能なはずである。そこで、衝突半径のフィッティングを行い、適切な衝突半径の見積もりを試みたが、いずれの衝突半径を代入しても式 4-37 では Continuum-MD の結果を再現できないことが明らかとなった。この不一致に対して本研究で明確な結論を導き出すことはできず、特に最適な衝突距離の算出方法など、今後更なる検討が必要であるといえる。

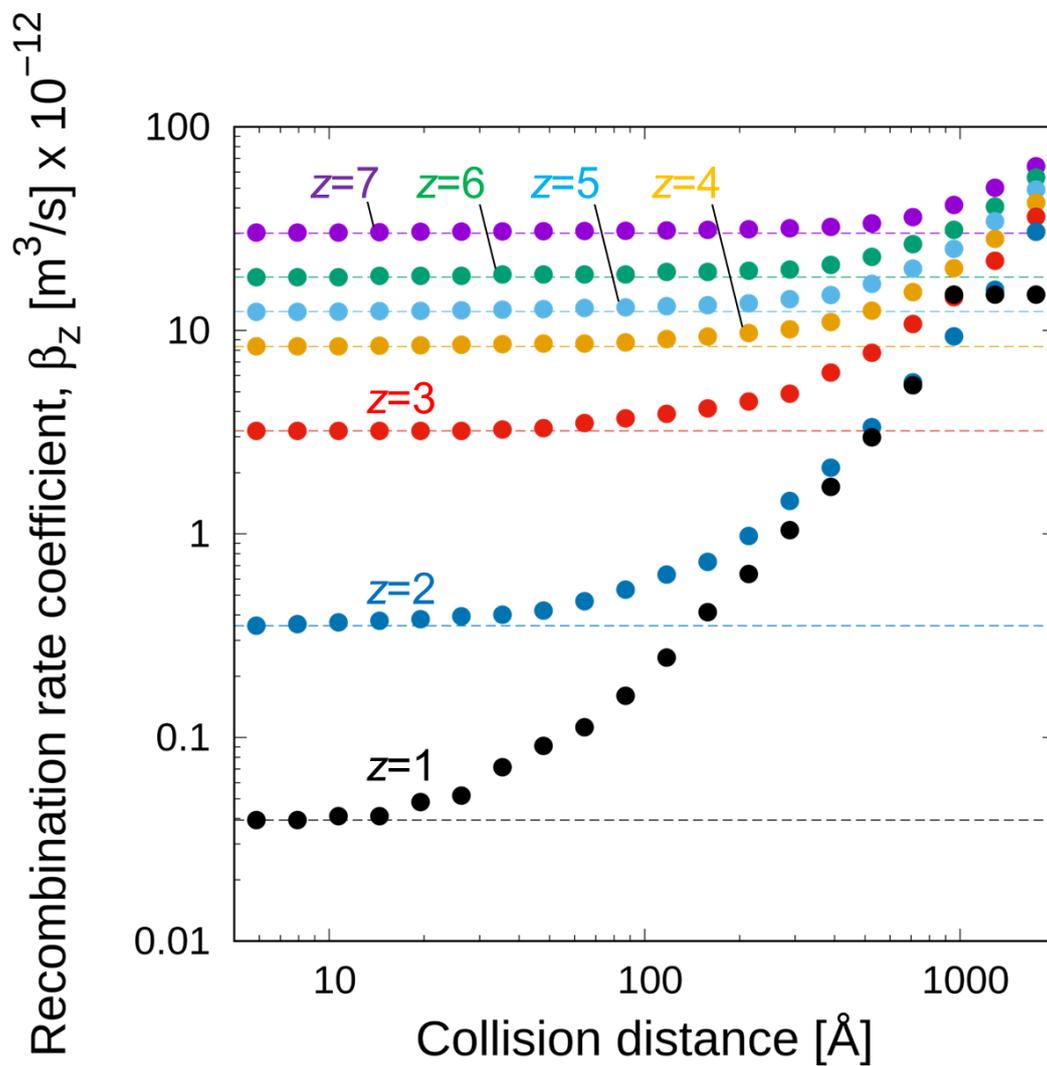


Figure 5-8 The recombination rate coefficient β_z inferred from continuum-MD simulations as a function of the collision distance used in simulations to identify collisions.

Table 5-1 Summary of calculated values in this study's simulation for each charge states.

Charge state	Limiting sphere radius, δ [Å]	Collision distance [Å]	Recombination rate coefficient, β_z [m^3/s] $\times 10^{-12}$	Radius of Gyration, R_g [Å]
z=1	1056.6	16.57	0.0393	10.4 ± 0.1
z=2	1761.0	12.28	0.354	10.4 ± 0.1
z=3	1761.0	54.93	3.21	39.3 ± 17.4
z=4	1761.0	100.00	8.34	45.0 ± 16.6
z=5	1761.0	74.11	12.3	45.5 ± 12.4
z=6	1761.0	100.00	18.3	45.8 ± 3.4
z=7	1761.0	245.65	30.2	55.2 ± 6.2

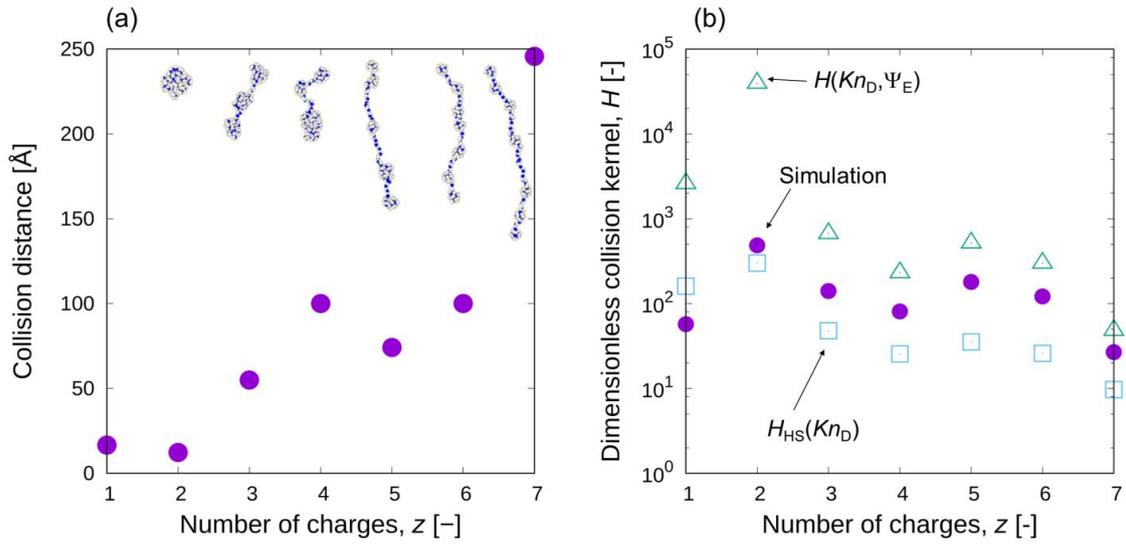


Figure 5-9 The estimated collision distance as a function of the net number of charges (charge state) on the PEG_{460}^{z+} ion (a); a comparison of continuum-MD simulation results expressed as a dimensionless recombination rate coefficient (equation 2a) in comparison to previously developed dimensionless collision rate expressions (equation 3, $H_{HS}(Kn_D)$ and equation 4a $H(Kn_D, \Psi_E)$) (b).

5.3.2 実験、シミュレーションおよび理論の比較

シミュレーション結果を実験結果と比較する際、静電噴霧で発生した PEG_{105z+} の初期帯電数分布が求められる。そこで、本研究ではこの初期帯電数分布を質量分析器により Figure 5-10 のように与えた。帯電数分布のフィッティングは、Figure 5-11 で表す 1 価帯電の電気移動度分布から求めた PEG の重合度分布を用い、各帯電数 z の分布の中央値は $4600/z$ と仮定した。Figure 5-11 では重合度の分布が正規分布に従い、分子量と電気移動度の関係が Saucy ら¹¹² が提案した $Z_p^{-1/2} = 0.0936M_w^{1/3} + 0.355$ に従うとして、重合度分布を推算した。この結果、平均分子量 4,399、標準偏差 413 g/mol が得られ、これを用いて質量分析の結果をフィッティングすると、初期帯電数分布として 42.1% ($z=7$)、43.7% ($z=6$)、6.9% ($z=5$)、5.0% ($z=4$) および 2.3% ($z=3$) が得られた。Figure 5-11 のフィッティングで得られた電気移動度の最頻値 ($Z_p = 0.28 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) は理論計算や、換算時に用いる PEG の拡散係数推定にも用いた。Figure 5-10、中のスペクトルの幅がちょうど PEG のモノマー-CH₂CH₂O の分子量 44 を各帯電数で除した値と同値であることからこれらの分布が、仮定した帯電数で構成されているといえる。一方、質量分析の検出方法は電流値検出であるため、得られる縦軸（シグナル強度）は帯電数に依存する。また、検出器の前段におけるシグナル強度の増強度も帯電数に依存するため、Figure 5-10 の分布から直接、真の帯電数分布を得ることは正しいとは言えない。これに加えて、帯電数に依存した沈着効率や、Charge reduction で用いたイオン濃度（Figure 5-6）、衝突速度定数が帯電数に対してオーダーで変化する感度の高さおよび、シミュレーションで用いた NO₂ では実験的に発生した負のイオンを再現ないといった不確実性が本研究には多い。そこで、今回、これらの不確実性をまとめた誤差として、実験結果とシミュレーション結果は $0.5\beta_{z,\text{sim}} < \beta_z < 2.0\beta_{z,\text{sim}}$ の範囲で比較できるものとした ($\beta_{z,\text{sim}}$ は、Continuum-MD 法で得られた PEG_{4,600z+} の衝突速度定数)。初期帯電数分布およびシミュレーションから得られた各帯電数の無次元衝突速度定数を用いて次の微分方程式を解き、帯電数分布の時間変化が得られる。

$$\frac{df_z}{dt} = \left(\frac{k_b T n_{\text{ion}}}{m_{\text{red}} D_{ij}} \right) \left(\frac{a_{ij,z+1}^3 \eta_{f,z+1}^2 H_{z+1}}{\eta_{c,z+1}} f_{z+1} - \frac{a_{ij,z}^3 \eta_{f,z}^2 H_z}{\eta_{c,z}} f_z \right) \quad 5-2$$

ここで、下つきの z や $z+1$ はその z および $z+1$ 価帯電におけるパラメータを意味し、 N_{ion} は負イオンの濃度を表している。 m_{red} や D_{ij} などのパラメータは負のイオンと PEG の相対値を用いている一方、帯電数に依存しない値として与えた。これは NO₂ の拡散係数が、PEG と比較して十分大きいと仮定用いることができる仮定である。

Figure 5-12 は Figure 5-4 の経路を用いて行なった Charge reduction によって、電気移動度分布が遷移していく様子を表している。黒のプロットが実験結果を、赤の実線が実験結果をもとにモノマーのピークをフィッティングした結果および、黒の実線が凝集体のピーク

をフィッティングした結果を表している。黒の横軸の流量比 (Q_{Am}/Q_{ES}) を増やし、負イオンの濃度が上がるとともに、低い移動度に 2 価帯電、1 価帯電のモノマー由来のピークが現れる。最も低い電気移動度からなる分布は、最頻値がおおよそ $0.28 \text{ cm}^2/\text{s}$ で、1 価帯電のフィッティングの最頻値と良好に一致している。また、中央の分布の最頻値が $0.28 \text{ cm}^2/\text{s}$ の約 2 倍の値を示すことから、2 価帯電のモノマー由来のピークであるといえる。MD で予測した PEG のコンフォメーションからも 2 価帯電までは球形を維持していることから、帯電数に比例した電気移動度を示している。

Figure 5-12 から求めた 1 価帯電、2 価帯電および 3-7 価帯電の割合を Figure 5-6 から与えられる各流量比のイオン濃度に対してプロットすると Figure 5-13 のようになる。破線は式 5-2 から求めた帯電数分布の変化を表し、長い破線が中央値 $\beta_{z,\text{sim}}$ で、短い破線が $0.5 \beta_{z,\text{sim}}$ と $2.0 \beta_{z,\text{sim}}$ を表している。先述の通り、実験とシミュレーション間を比較する際の不確実性が大いことが予想されるため、比較には、グレーで塗りつぶされている領域 $0.5 \beta_{z,\text{sim}} < \beta_{z,\text{sim}} < 2.0 \beta_{z,\text{sim}}$ を用いた。また、2 本の実線は式 4-36 および 4-37 で表される推定線を表している。3-7 価帯電の実験結果 2 本の推定線を比較すると、実験結果は式 4-36 と比べて少ないイオン量で反応が進み、反対に式 4-37 よりも多いイオン量が要求されている。シミュレーション結果はこれら 2 つの推定線の間を推移し、実験結果はその誤差範囲内におおよそ収まっている。従って、この結果は Continuum-MD シミュレーションが多価に帯電した非球形イオンの Charge reduction 速度推定に用いることの妥当性を保証していることが確認できた。

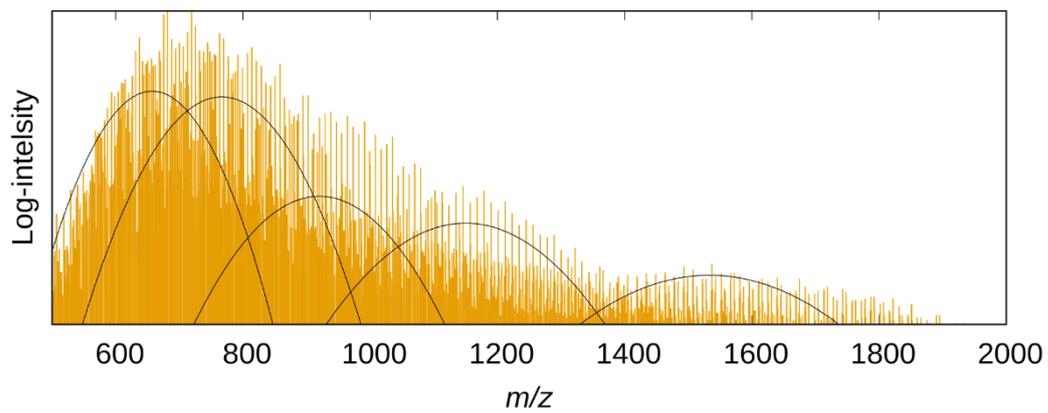


Figure 5-10 Number of charge distribution measured by mass spectrometer.

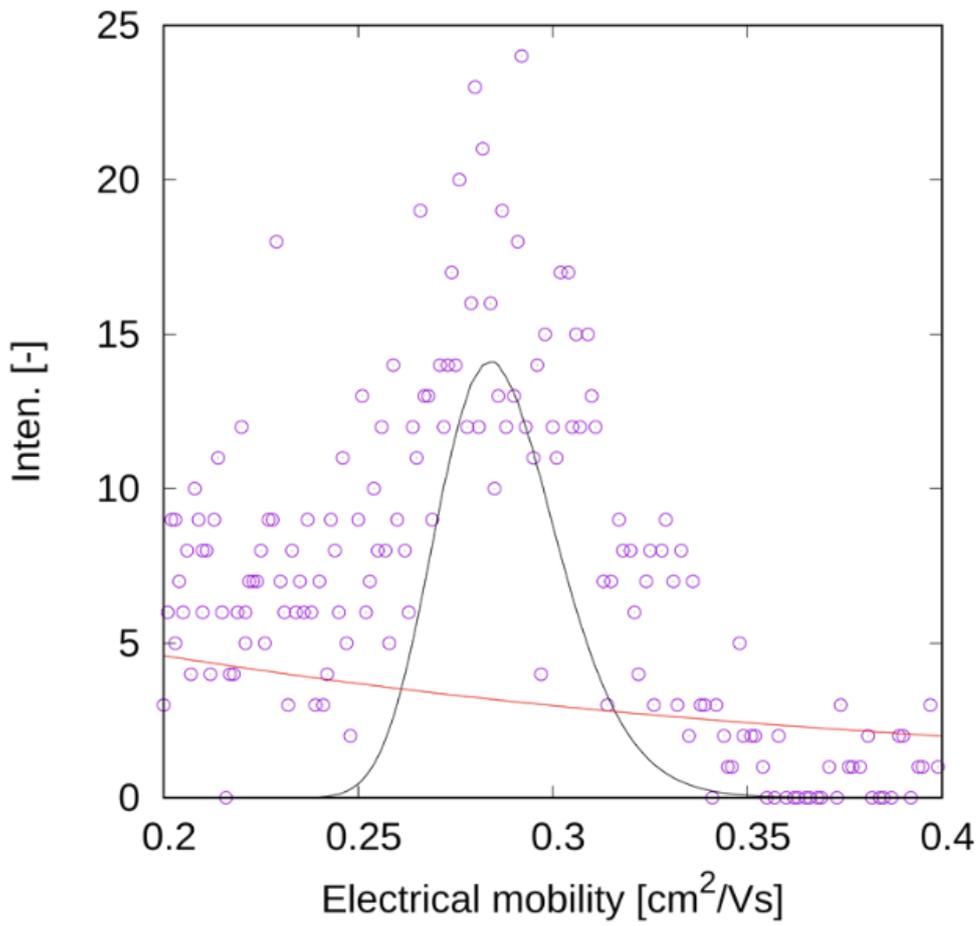


Figure 5-11 Fitting of the singly charged PEG ion's electrical mobility distribution. This figure is showing the part of distribution in Figure 3(a), $O_{Am}/Q_{ES}=11$. The plots are experimental result, black and red lines are fitting distribution for singly charged monomer and aggregate, respectively.

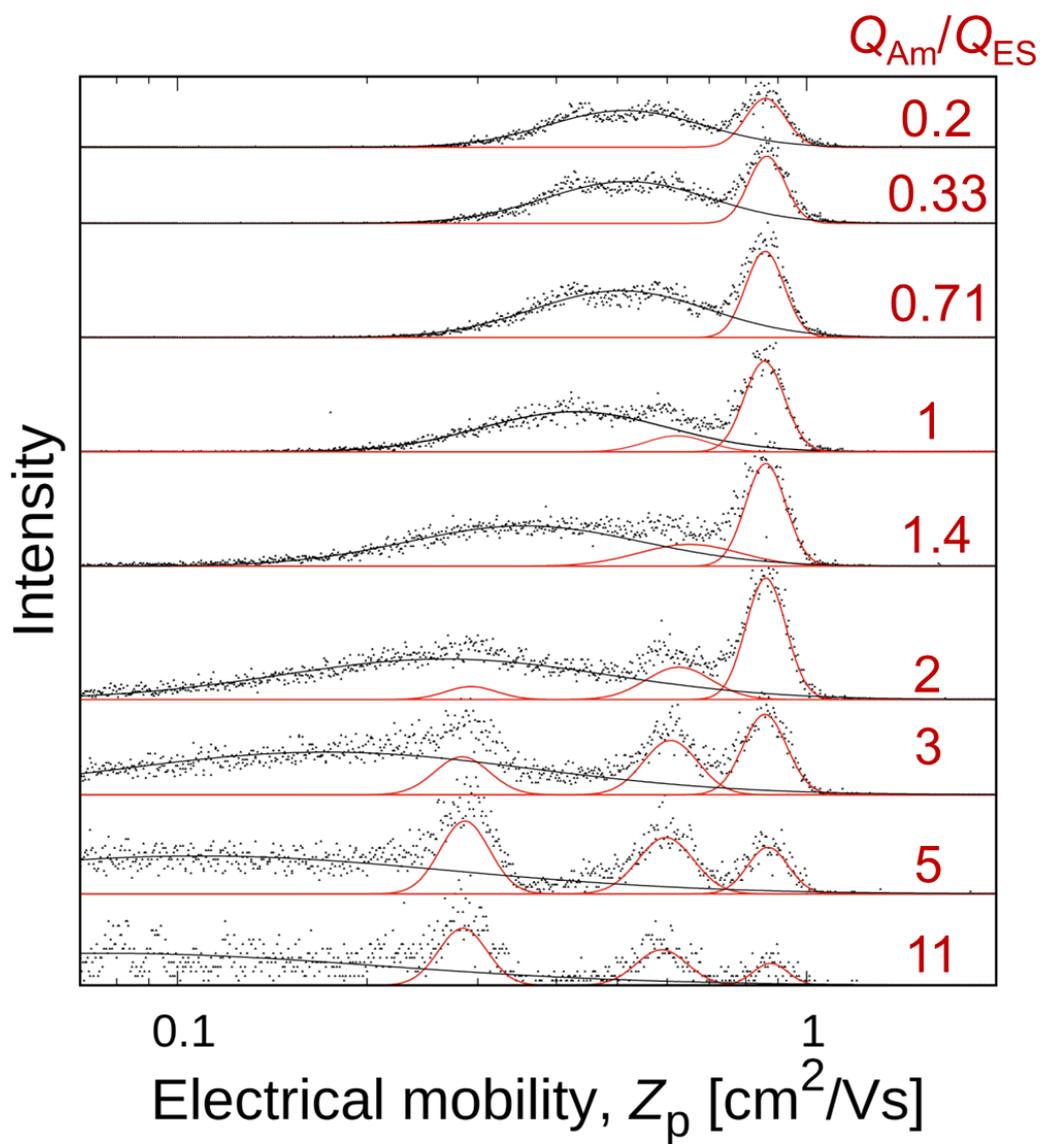


Figure 5-12 The electrical mobility distributions of $\text{PEG}_{4600}z^+$ ions as a function of the bipolar ion source to electrospray source flow rate ratio.

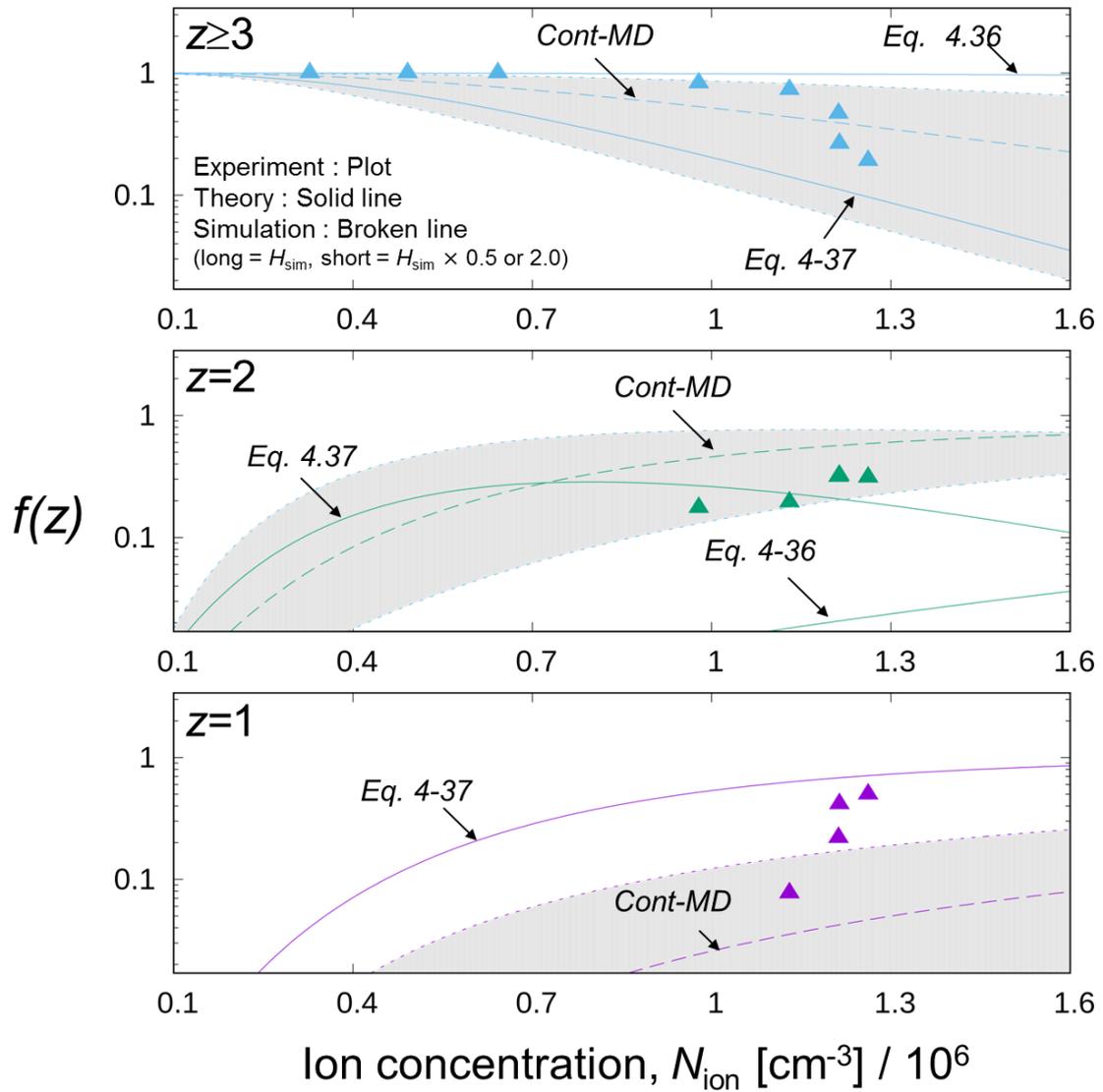


Figure 5-13 Charge fractions inferred from electrical mobility spectra in comparison to equation 5-2 predictions using equations 4-36, 4-37, and continuum-MD (cont-MD) simulation predictions. The short dashed lines denote application of equation 5-2 with $H_z = 0.5H_{z,\text{sim}}$ and $H_z = 2.0H_{z,\text{sim}}$, where $H_{z,\text{sim}}$ results from non-dimensionalization of continuum-MD simulations.

5.3.3 衝突による分子結合解離の可能性

本章におけるもうひとつの研究対象が、強力な静電引力が誘発するであろう現象の解析である。PEG イオンは非常に多価に帯電しているため、負のイオン（本シミュレーションでは NO_2^- ）との間に強力な静電引力が働く。結果として、両イオンの衝突は非常に大きな速度すなわち大きなエネルギーを伴って起きる。そこで、5 Å を衝突距離とした時の衝突速度を MD シミュレーションから解析した。Figure 5-14 の 4 つのグラフはそれぞれ 4-7 価帯電 PEG に NO_2^- が衝突したときの速度分布を表し、黒の縦線が中央値を表している。 NO_2^- の 300 K における平均熱運動速度は 371 m/s で、PEG イオンとの衝突速度の中央値は常に平均熱運動速度よりもはるかに大きい値であった。また、速度分布は帯電数の増加とともに上昇している様子が見て取れ、7 価帯電の中央速度では並進運動エネルギーがおおよそ 2.2 eV であった。エチレングリコールの比熱 $2433 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を用いて、衝突により全体の温度が瞬時に上がると仮定すると、7 価帯電の衝突により分子量 4600 の PEG は 18.9 K 温度上昇する。この程度の温度上昇では化学反応の促進の効果は非常に薄いものであると推算できる。しかしながら、先行研究で指摘されている通り、イオン間の衝突による局所的な温度上昇を考える反応を促進する可能性は否定できない。例えば、 NO_2^- が PEG 内の $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ひとつに対して衝突している現象を考えると、温度上昇は約 2000 K まで跳ね上がる。また、小さい分子イオンに衝突したときには 1 eV 程度で反応促進の効果が現れ始める。本研究では見られることがなかったが、この気相中での反応解析は気相での物質合成を制御するために非常に有用であり、Continuum-MD 法はこの解析ツールとして発展していく可能性がある。

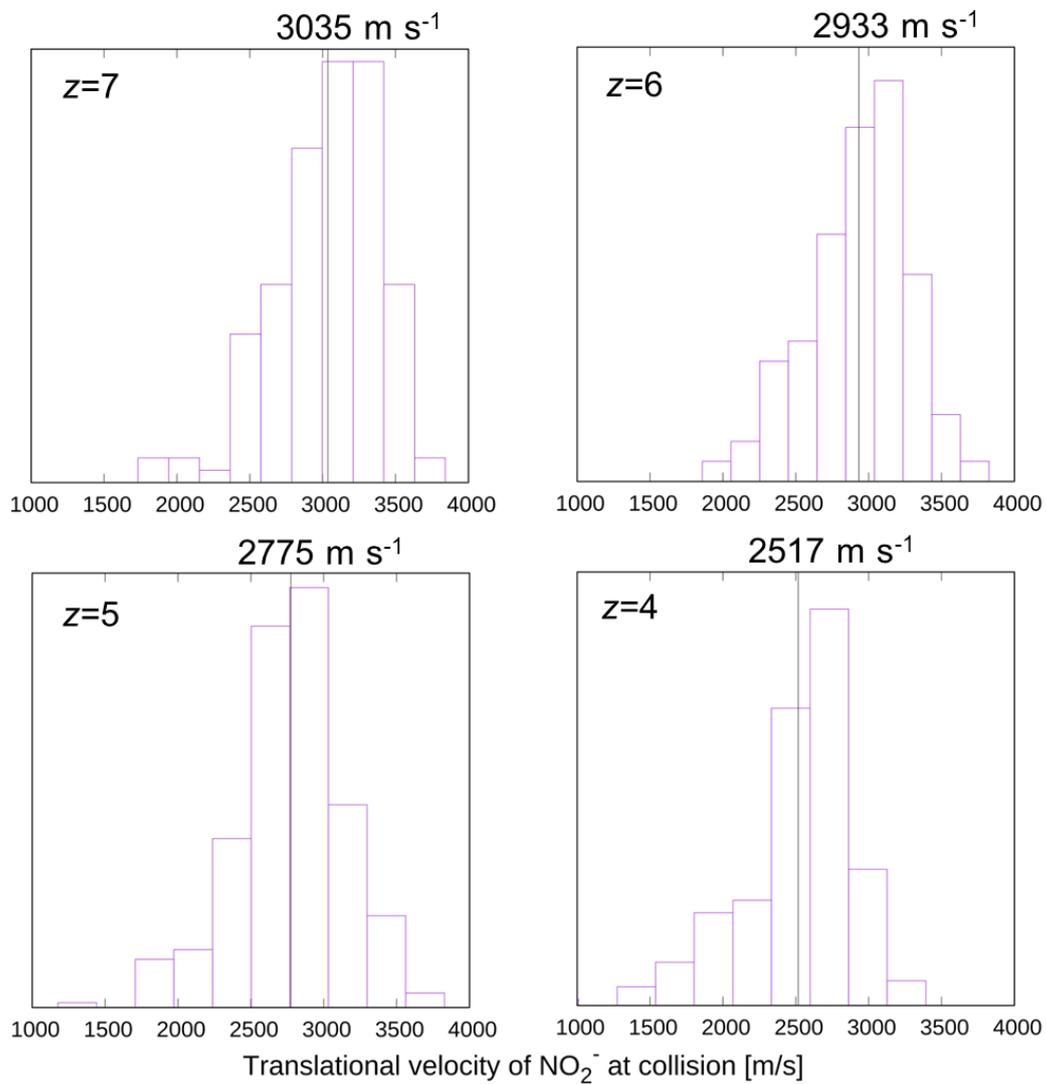


Figure 5-14 Probability density functions (binned, relative values) for the NO_2^- velocity at collision. The mean value is noted for each charge state.

5.4 まとめ

本章では静電噴霧した多価帯電マクロ分子イオン (PEG_{105}^{2+}) と放射性物質起源の大気イオンを衝突させたときの Charge reduction 速度を、Continuum-MD 法を用いて推測したイオン間再結合速度定数から求めた。気相における多価帯電ポリマーイオンの衝突誘起の Charge reduction は、高圧および低圧の衝突速度論では表すことができない、静電ポテンシャルが熱運動エネルギーを大きく上回る、ポリマーに柔軟性があり帯電数によって形状が変わる、といった点から非常に独特な現象である。これらすべての機能は、本研究独自の Continuum-MD シミュレーション法で説明できており、実験の解釈に曖昧さが残るが、Continuum-MD 法で予測した Charge reduction 速度と、大気圧下で実施した帯電数分布の遷移の間には良好な一致が見られた (対象分子イオンとして分子量 4,600 のポリエチレングリコール PEG を使用した)。この結論に加えて、無次元再結合速度定数のランジュバン動力学ベースの推算式 (固定構造の分子イオンと剛体のイオンの衝突で表現する) から本研究のようなやわらかく、クーロンポテンシャルが強く働いている分子イオンの衝突速度定数を算出する際に、入力パラメータとして必要な衝突距離をどのように定義するかに関しては未だ不明確なことが多い。本研究の Continuum-MD 法は衝突距離を定義することなく直接的に衝突速度定数を計算できる点で優れているといえるが、より一般的に簡易に用いることができる理論を提案するために Langevin ベースなどの理論・推算式との関係性を明らかにしていくことも Continuum-MD 法の役割であると考えられる。

6 結言

多価に帯電した気相マクロ分子イオンの構造解析は電気移動度・質量・帯電数の3つのパラメータを実験的に計測し、これらの情報を元に分子動力学計算で4次的な構造を再現する方法が取られる。本論文はこの気相における構造解析法に関する研究についてまとめたもので、各章で得られた知見を以下にまとめる。

(2章) まず、2章では、マクロ分子イオンとしてポリエチレングリコール (PEG) を用い、静電噴霧した PEG イオンの性状評価のため、微分型静電分級器および質量分析計を用いて、電気移動度および質量と電荷数比の分布を計測した。電気移動度分析からは単峰性のモノマーピークが得られた一方で、質量分析の結果からは+3 から+7 価に帯電した分子イオンが検出された。これは直鎖状の PEG 分子イオンが帯電数の増加とともに伸張した結果、衝突断面積が増加し、+3 から+7 価帯電においてほぼ等しい電気移動度を持ったためであることが示唆された。

(3章) 次に、3章では2章の分子構造を詳細に調べるために帯電数+1 から+7 価までの PEG 分子モデルを分子動力学シミュレーションにより作成した (NVT アンサンブル)。作成した分子モデルは2章での測定結果を裏付けるように帯電数の増加とともに分子が伸張していく仮定を再現した。また、この分子モデルの妥当性を確認するために静電場を印加した分子動力学シミュレーション上から PEG イオンの電気移動度の推算を行なった。推算結果は既往の実験結果と良好な一致を示したことから、直鎖状のマクロ分子イオンは多価に帯電すると分子構造の変化の影響を受けてほぼ同じ電気移動度を示すことが明らかになった。

(4章) 2章までの系では質量と電荷数を比として計測していたため、帯電数を得るためには質量を独立して計測する手法が必要である。そこで4章ではマクロ分子イオンに逆極性のイオンを衝突させ、帯電数を減衰させていく方法 (Charge reduction) を用いた質量の分析方法に着目した。特にこの章では多価帯電 PEG イオンのような非球形分子イオンの電荷減衰プロセスを速度論的に解析するため、Continuum-Molecular dynamics シミュレーションハイブリット法を開発した。本手法は既往の実験結果を良好に再現し、近年提案された無次元衝突速度定数の推算式も良好に再現することが示された。

(5章) 最後に5章では実際に PEG 分子イオンに逆極性のイオンを衝突させる Charge reduction 法を用いた質量の分析を実施した。分析の結果得られた質量分布は中央値が 4,550 Da 程度で標準偏差が 417 Da と、静電噴霧した PEG 分子の分子量を同定することに成功した。さらに、4章で開発した Continuum-MD 法と実験で得られた電荷減衰速度を比較したところ、良好な一致を確認することができた。これにより Continuum-MD 法を用いた非球形マクロ分子イオンの電荷減衰プロセス設計に用いることが可能であることが示された。さらに、マクロ分子イオンに逆極性のイオンが衝突した時のエネルギーを解析したところ、衝

突により約 2.2 eV のエネルギーが発生していることが示された。今回のマクロ分子の場合は衝突時に瞬時にエネルギーが拡散すると考えると、約 18.9 K ほどの温度上昇であり、フラグメントや反応を誘発するほどのエネルギーではなく、分析に影響を与えていないことが確認できた。

6.1 将来展望

最後に、本研究で開発した Continuum-MD 法の将来性についてまとめる。衝突現象はほとんどの現象の基点になり、粒子-粒子の衝突は凝集を、粒子-媒体分子はブラウン拡散を、粒子-ガス分子（水分子など）は凝縮などを、粒子-固体表面は捕集を誘発し、さらにこれらすべての組み合わせにおいて、衝突時のエネルギーが大きいと化学反応が生じる。このような多くの基礎現象のトリガーになる“衝突”の速度定数の推算法は、気相プロセスの設計・制御にとって重要である。これらの現象の詳細な解析方法として Continuum-MD 法が普及することに期待する。

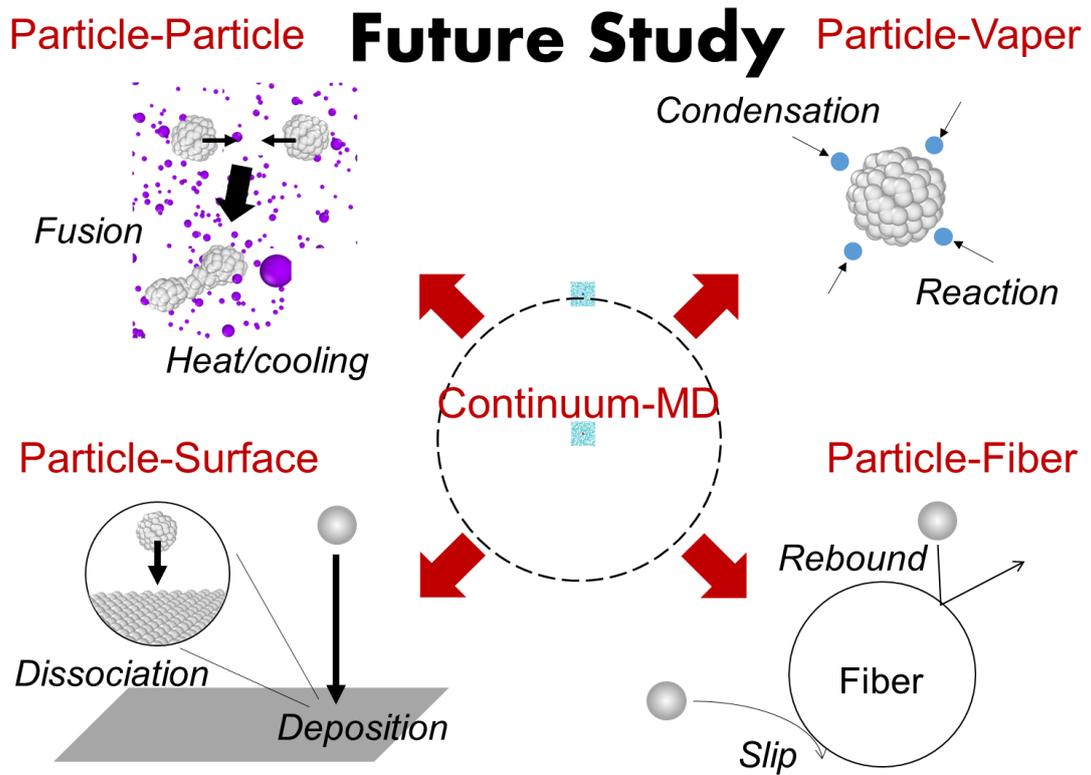


Figure 6-1 Future prospects of the Continuum -MD simulation method.

付録

Tersoff ポテンシャルを用いた力（微分）は対象原子 ijk に対して次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_i &= -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial \{f_C(r_{ij})f_R(r_{ij})\}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \{b_{ij}f_C(r_{ij})f_A(r_{ij})\}}{\partial \mathbf{r}_i} \\
 &= -\left\{ \frac{\partial f_C(r_{ij})}{\partial r_{ij}} f_R(r_{ij}) + \frac{\partial f_R(r_{ij})}{\partial r_{ij}} f_C(r_{ij}) + \frac{\partial f_C(r_{ij})}{\partial r_{ij}} b_{ij} f_A(r_{ij}) + \frac{\partial f_A(r_{ij})}{\partial r_{ij}} b_{ij} f_C(r_{ij}) \right\} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ij}} \\
 &\quad - \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} f_C(r_{ij}) f_A(r_{ij}) \\
 \mathbf{F}_j &= -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_j} = -\frac{\partial \{f_C(r_{ij})f_R(r_{ij})\}}{\partial \mathbf{r}_j} - \frac{\partial \{b_{ij}f_C(r_{ij})f_A(r_{ij})\}}{\partial \mathbf{r}_j} \\
 &= -\left\{ \frac{\partial f_C(r_{ij})}{\partial r_{ij}} f_R(r_{ij}) + \frac{\partial f_R(r_{ij})}{\partial r_{ij}} f_C(r_{ij}) + \frac{\partial f_C(r_{ij})}{\partial r_{ij}} b_{ij} f_A(r_{ij}) + \frac{\partial f_A(r_{ij})}{\partial r_{ij}} b_{ij} f_C(r_{ij}) \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} - \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} f_C(r_{ij}) f_A(r_{ij}) \\
 \mathbf{F}_k &= -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_k} = -\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k} f_C(r_{ij}) f_A(r_{ij})
 \end{aligned}$$

ここで、各微分は次のように表される。

$$\frac{\partial f_C(r)}{\partial r} = \begin{cases} 0, r < R-D \\ \frac{\pi}{4D} \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{r-R}{D}\right), R-D < r < R+D \\ 0, r > R+D \end{cases}$$

$$\frac{\partial f_R(r)}{\partial r} = -\lambda_1 A \exp(-\lambda_1 r)$$

$$\frac{\partial f_A(r)}{\partial r} = \lambda_2 B \exp(-\lambda_2 r)$$

$\mathbf{F} = \dots$ 式の右辺最終項は次のようになる。

$$\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial b_{ij}}{\partial \zeta_{ij}} \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{1}{2} \beta_i^n \zeta_{ij}^{n-1} (1 + \beta_i^n \zeta_{ij}^n)^{\frac{1}{2n}-1} \cdot \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}}$$

$$\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_{k \neq i, j} \left[g(\theta_{ijk}) \frac{\partial f_C(r_{ik})}{\partial r_{ik}} \frac{\mathbf{r}_{ki}}{r_{ik}} + f_C(r_{ik}) \frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \cos \theta_{ijk}} \left\{ \left(\frac{\cos \theta_{ijk}}{r_{ij}} - \frac{1}{r_{ik}} \right) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} + \left(\frac{\cos \theta_{ijk}}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ij}} \right) \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \right\} \right]$$

$$\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} = \sum_{k \neq i, j} \left[f_C(r_{ik}) \frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \cos \theta_{ijk}} \frac{1}{r_{ij}} \left(-\cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} + \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \right) \right]$$

$$\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k} = \sum_{k \neq i, j} \left[g(\theta_{ijk}) \frac{\partial f_C(r_{ik})}{\partial r_{ik}} \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} + f_C(r_{ik}) \frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \cos \theta_{ijk}} \frac{1}{r_{ik}} \left(-\cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} + \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \right]$$

$$\frac{\partial g(\theta_{ijk})}{\partial \cos \theta_{ijk}} = -\frac{2c^2 (h - \cos \theta_{ijk})}{\left\{ d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2 \right\}^2}$$

参考文献

1. E. A. Mason and E. W. McDaniel. *Transport properties of ions in gas*. (Wiley, 1988).
2. Revercomb, H. E. & Mason, E. A. Theory of Plasma Chromatography/Gaseous Electrophoresis. A Review. *Anal. Chem.* **47**, 970–983 (1975).
3. Krogan, N. J. *et al.* Global landscape of protein complexes in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Nature* **440**, 637–643 (2006).
4. Han, J. Y., Choi, T. S., Heo, C. E., Son, M. K. & Kim, H. I. Gas-phase conformations of intrinsically disordered proteins and their complexes with ligands: Kinetically trapped states during transfer from solution to the gas phase. *Mass Spectrom. Rev.* **38**, 483–500 (2019).
5. Yamashita, M. & Fenn, J. B. Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. *J. Phys. Chem.* **88**, 4451–4459 (1984).
6. Tufariello, J. A. *et al.* Rapid analysis of underivatized fatty acids by electrospray-ionization-ion mobility spectrometry. *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.* **18**, 95–104 (2015).
7. Fernández-García, J., Compton, S., Wick, D. & Fernandez De La Mora, J. Virus Size Analysis by Gas-Phase Mobility Measurements: Resolution Limits. *Anal. Chem.* **91**, 12962–12970 (2019).
8. Guha, S., Pease, L. F., Brorson, K. A., Tarlov, M. J. & Zachariah, M. R. Evaluation of electrospray differential mobility analysis for virus particle analysis: Potential applications for biomanufacturing. *J. Virol. Methods* **178**, 201–208 (2011).
9. Mouradian, S. *et al.* DNA Analysis Using an Electrospray Scanning Mobility Particle Sizer. *Anal. Chem.* **69**, 919–925 (1997).
10. Shelimov, K. B., Clemmer, D. E., Hudgins, R. R. & Jarrold, M. F. Protein structure in Vacuo: Gas-phase conformations of BPTI and cytochrome c. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2240–2248 (1997).
11. Myung, S., Badman, E. R., Lee, Y. J. & Clemmer, D. E. Structural transitions of electrosprayed ubiquitin ions stored in an ion trap over ~10 ms to 30 s. *J. Phys. Chem. A* **106**, 9976–9982 (2002).
12. Ruotolo, B. T., Benesch, J. L. P., Sandercock, A. M., Hyung, S. J. & Robinson, C. V. Ion mobility-mass spectrometry analysis of large protein complexes. *Nat. Protoc.* **3**, 1139–1152 (2008).
13. Ruotolo, B. T. *et al.* Biochemistry: Evidence for macromolecular protein rings in

- the absence of bulk water. *Science* (80-.). **310**, 1658–1661 (2005).
14. Faull, P. A. *et al.* Gas-phase metalloprotein complexes interrogated by ion mobility-mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **283**, 140–148 (2009).
 15. Scarff, C. A., Patel, V. J., Thalassinou, K. & Scrivens, J. H. Probing Hemoglobin Structure by Means of Traveling-Wave Ion Mobility Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **20**, 625–631 (2009).
 16. Van Duijn, E., Barendregt, A., Synowsky, S., Versluis, C. & Heck, A. J. R. Chaperonin complexes monitored by ion mobility mass spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1452–1459 (2009).
 17. Zhao, Q. *et al.* Effects of ion/ion proton transfer reactions on conformation of gas-phase cytochrome c ions. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **21**, 1208–1217 (2010).
 18. Hogan, C. J., Ogorzalek Loo, R. R., Loo, J. A. & De La Mora, J. F. Ion mobility-mass spectrometry of phosphorylase B ions generated with supercharging reagents but in charge-reducing buffer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 13476–13483 (2010).
 19. Larriba, C. & Fernandez De La Mora, J. The gas phase structure of coulombically stretched polyethylene glycol ions. *J. Phys. Chem. B* **116**, 593–598 (2012).
 20. Larriba-Andaluz, C., Fernández-García, J., Ewing, M. A., Hogan, C. J. & Clemmer, D. E. Gas molecule scattering & ion mobility measurements for organic macro-ions in He versus N₂ environments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 15019–15029 (2015).
 21. Hogan, C. J., Ruotolo, B. T., Robinson, C. V. & Fernandez De La Mora, J. Tandem differential mobility analysis-mass spectrometry reveals partial gas-phase collapse of the GroEL complex. *J. Phys. Chem. B* **115**, 3614–3621 (2011).
 22. Hogan, C. J. & Fernández De La Mora, J. Ion mobility measurements of nondenatured 12-150 kDa proteins and protein multimers by tandem differential mobility analysis-mass spectrometry (DMA-MS). *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **22**, 158–172 (2011).
 23. Thomson, J. V. I. and B. A. On the evaporation of small ions from charged droplets. *J. Chem. Phys.* **64**, 2287 (1976).
 24. Dole, M. *et al.* Molecular beams of macroions. *J. Chem. Phys.* **49**, (1968).
 25. Consta, S. & Chung, J. K. Charge-induced conformational changes of PEG-(Na⁺)_n in a vacuum and aqueous nanodroplets. *J. Phys. Chem. B* **115**, 10447–10455 (2011).
 26. Aliyari, E. & Konermann, L. Formation of Gaseous Proteins via the Ion Evaporation Model (IEM) in Electrospray Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **92**, 10807–10814 (2020).
 27. Calixte, E. I. *et al.* Release of Carbohydrate-Metal Adducts from Electrospray

- Droplets: Insight into Glycan Ionization by Electrospray. *J. Phys. Chem. B* **124**, 479–486 (2020).
28. Patriksson, A., Marklund, E. & Van Der Spoel, D. Protein structures under electrospray conditions. *Biochemistry* **46**, 933–945 (2007).
 29. Higashi, H. *et al.* Simultaneous ion and neutral evaporation in aqueous nanodrops: Experiment, theory, and molecular dynamics simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 15746–15755 (2015).
 30. Larriba, C. *et al.* The mobility-volume relationship below 3.0 nm examined by tandem mobility-mass measurement. *Aerosol Sci. Technol.* **45**, 453–467 (2011).
 31. Millikan, R. A. The general law of fall of a small spherical body through a gas, and its bearing upon the nature of molecular reflection from surfaces. *Phys. Rev.* **22**, 1–23 (1923).
 32. Larriba, C. & Hogan, C. J. Ion mobilities in diatomic gases: Measurement versus prediction with non-specular scattering models. *J. Phys. Chem. A* **117**, 3887–3901 (2013).
 33. Allen, M. D. & Raabe, O. G. Slip correction measurements of spherical solid aerosol particles in an improved millikan apparatus. *Aerosol Sci. Technol.* **4**, 269–286 (1985).
 34. Davies, C. N. Definitive equations for the fluid resistance of spheres. *Proc. Phys. Soc.* **57**, (1945).
 35. Kim, J. H., Mulholland, G. W., Kukuck, S. R. & Pui, D. Y. H. Slip correction measurements of certified PSL nanoparticles using a nanometer differential mobility analyzer (Nano-DMA) for knudsen number from 0.5 to 83. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **110**, 31–54 (2005).
 36. Armenta, S., Alcalá, M. & Blanco, M. A review of recent, unconventional applications of ion mobility spectrometry (IMS). *Anal. Chim. Acta* **703**, 114–123 (2011).
 37. Kolakowski, B. M. & Mester, Z. Review of applications of high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry (FAIMS) and differential mobility spectrometry (DMS). *Analyst* **132**, 842–864 (2007).
 38. Zimmermann, S., Barth, S., Baether, W. K. M. & Ringer, J. Miniaturized low-cost ion mobility spectrometer for fast detection of chemical warfare agents. *Anal. Chem.* **80**, 6671–6676 (2008).
 39. Olney, T. N., Cann, N. M., Cooper, G. & Brion, C. E. Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules. *Chem. Phys.* **223**, 59–98 (1997).

40. Santos, J. P., Hontañón, E., Ramiro, E. & Alonso, M. Performance evaluation of a high-resolution parallel-plate differential mobility analyzer. *Atmos. Chem. Phys.* **9**, 2419–2429 (2009).
41. Knutson, E. O. & Whitby, K. T. Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. *J. Aerosol Sci.* **6**, 443–451 (1975).
42. Rosell-Llompart, J., Loscertales, I. G., Bingham, D. & Fernández De La Mora, J. Sizing nanoparticles and ions with a short differential mobility analyzer. *J. Aerosol Sci.* **27**, 695–719 (1996).
43. Heim, M., Kasper, G., Reischl, G. P. & Gerhart, C. Performance of a new commercial electrical mobility spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.* **38**, 3–14 (2004).
44. Chen, D. R. *et al.* Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (Nano-DMA). *J. Aerosol Sci.* **29**, 497–509 (1998).
45. Winklmayr, W., Reischl, G. P., Lindner, A. O. & Berner, A. New electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. *J. Aerosol Sci.* **22**, 2889–2296 (1991).
46. Brunelli, N. A., Flagan, R. C. & Giapis, K. P. Radial differential mobility analyzer for one nanometer particle classification. *Aerosol Sci. Technol.* **43**, 53–59 (2009).
47. Fissan, H., Pöcher, A., Neumann, S., Boulaud, D. & Pourprix, M. Analytical and empirical transfer functions of a simplified Spectrometre de Mobilite Electrique Circulaire (SMEC) for nano particles. *J. Aerosol Sci.* **29**, 289–293 (1998).
48. Fissan, H. *et al.* Experimental comparison of four differential mobility analyzers for nanometer aerosol measurements. *Aerosol Sci. Technol.* **24**, 1–13 (1996).
49. Zhang, S. H., Akutsu, Y., Russell, L. M., Flagan, R. C. & Seinfeld, J. H. Radial differential mobility analyzer. *Aerosol Sci. Technol.* **23**, 357–372 (1995).
50. Liu, Q. & Chen, D. R. Experimental evaluation of miniature plate DMAs (Mini-plate DMAS) for future ultrafine particle (UFP) sensor network. *Aerosol Sci. Technol.* **50**, 297–307 (2016).
51. Amo-González, M. *et al.* Ion Mobility Spectrometer-Fragmenter-Ion Mobility Spectrometer Analogue of a Triple Quadrupole for High-Resolution Ion Analysis at Atmospheric Pressure. *Anal. Chem.* **90**, 6885–6892 (2018).
52. Amanatidis, S. *et al.* The Spider DMA: A miniature radial differential mobility analyzer. *Aerosol Sci. Technol.* **54**, 175–189 (2020).
53. Perez Lorenzo, L. J., O’Mahony, R., Amo-Gonzalez, M. & Fernandez de la Mora, J. Instant acquisition of high resolution mobility spectra in a differential mobility analyzer with 100 independent ion collectors: Instrument calibration. *Aerosol Sci. Technol.* **54**, 1144–1156 (2020).

54. Mei, F., Fu, H. & Chen, D. R. A cost-effective differential mobility analyzer (cDMA) for multiple DMA column applications. *J. Aerosol Sci.* **42**, 462–473 (2011).
55. Kulkarni, P., Qi, C. & Fukushima, N. Development of portable aerosol mobility spectrometer for personal and mobile aerosol measurement. *Aerosol Sci. Technol.* **50**, 1167–1179 (2016).
56. Liu, Q. *et al.* A cost-effective, miniature electrical ultrafine particle sizer (Mini-eUPS) for ultrafine particle (UFP) monitoring network. *Aerosol Air Qual. Res.* **20**, 231–241 (2020).
57. Barmounis, K., Maisser, A., Schmidt-Ott, A. & Biskos, G. Lightweight differential mobility analyzers: Toward new and inexpensive manufacturing methods. *Aerosol Sci. Technol.* **50**, ii–v (2016).
58. Omori, Y. *et al.* Experimental evidence of a strong image force between highly charged electrosprayed molecular ions and a metal screen. *Aerosol Air Qual. Res.* **16**, 3055–3062 (2016).
59. Larriba, C. & Hogan, C. J. Free molecular collision cross section calculation methods for nanoparticles and complex ions with energy accommodation. *J. Comput. Phys.* **251**, 344–363 (2013).
60. Mesleh, M. F., Hunter, J. M., Shvartsburg, A. A., Schatz, G. C. & Jarrold, M. F. Structural information from ion mobility measurements: Effects of the long-range potential. *J. Phys. Chem.* **100**, 16082–16086 (1996).
61. Shvartsburg, A. A. & Jarrold, M. F. An exact hard-spheres scattering model for the mobilities of polyatomic ions. *Chem. Phys. Lett.* **261**, 86–91 (1996).
62. Ewing, S. A., Donor, M. T., Wilson, J. W. & Prell, J. S. Collidoscope: An Improved Tool for Computing Collisional Cross-Sections with the Trajectory Method. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **28**, 587–596 (2017).
63. Higashi, H., Kumita, M., Seto, T. & Otani, Y. Calculation of self-diffusion coefficients of the [BMIM][TFSA]/water system by molecular dynamics simulation. *Mol. Simul.* **43**, 1430–1435 (2017).
64. Lebowitz, J. L. & Percus, J. K. Thermodynamic properties of small systems. *Phys. Rev.* **124**, 1673–1681 (1961).
65. Lebowitz, J. L., Percus, J. K. & Verlet, L. Ensemble dependence of fluctuations with application to machine computations. *Phys. Rev.* **153**, (1967).
66. Kirova, E. M. & Norman, G. E. Viscosity calculations at molecular dynamics simulations. *J. Phys. Conf. Ser.* **653**, (2015).
67. Sun, L. *et al.* Molecular dynamics simulations of the surface tension and structure

- of salt solutions and clusters. *J. Phys. Chem. B* **116**, 3198–3204 (2012).
68. Satake, S. *et al.* Molecular dynamics simulation of surface deformation via Ar⁺ ion collision process. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **272**, 5–8 (2012).
 69. Hobler, G., Nietiadi, M. L., Bradley, R. M. & Urbassek, H. M. Sputtering of silicon membranes with nanoscale thickness. *J. Appl. Phys.* **119**, (2016).
 70. Yang, H., Drossinos, Y. & Hogan, C. J. Excess thermal energy and latent heat in nanocluster collisional growth. *J. Chem. Phys.* **151**, (2019).
 71. Yang, H., Goudeli, E. & Hogan, C. J. Condensation and dissociation rates for gas phase metal clusters from molecular dynamics trajectory calculations. *J. Chem. Phys.* **148**, (2018).
 72. Woodcock, L. V. Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salts. *Chem. Phys. Lett.* **10**, 257–261 (1971).
 73. Nosé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.* **52**, 255–268 (1984).
 74. Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.* **81**, (1984).
 75. Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* **31**, (1985).
 76. Lennard-Jones, J. E. Cohesion. *Proc. Phys. Soc.* **43**, (1931).
 77. Tersoff, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B* **37**, 6991–7000 (1988).
 78. Stillinger, F. H. & Weber, T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B* **31**, 5262–5271 (1985).
 79. Larriba-Andaluz, C. & Carbone, F. The size-mobility relationship of ions, aerosols, and other charged particle matter. *J. Aerosol Sci.* **151**, (2021).
 80. Langevin, P. Sur la theorie du mouvement brownien. *C.R. Acad. Sci.*, **146**, (1908).
 81. Balla, G. & Koutselos, A. D. Molecular dynamics simulation of ion transport in moderately dense gases in an electrostatic field. *J. Chem. Phys.* **119**, (2003).
 82. Koutselos, A. D. & Samios, J. Transport properties of diatomic ions in moderately dense gases in an electrostatic field. *Pure Appl. Chem.* **76**, 223–229 (2004).
 83. Litinas, I. & Koutselos, A. D. Dynamics of flexible peptides under the action of an electrostatic field in the gas phase. *J. Mol. Liq.* **245**, 115–120 (2017).
 84. Koutselos, A. D. Mixed quantum-classical molecular dynamics simulation of vibrational relaxation of ions in an electrostatic field. *J. Chem. Phys.* **125**, (2006).
 85. Pople, J. A. & Gordon, M. Molecular orbital theory of the electronic structure of

- organic compounds. I. substituent effects and dipole moments. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4253–4261 (1967).
86. Fuchs, N. A. On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere. *Geofis. Pura e Appl.* **56**, 185–193 (1963).
 87. López-Yglesias, X. & Flagan, R. C. Ion-aerosol flux coefficients and the steady-state charge distribution of aerosols in a bipolar ion environment. *Aerosol Sci. Technol.* **47**, 688–704 (2013).
 88. Hoppel, W. A. & Frick, G. M. Ion—aerosol attachment coefficients and the steady-state charge distribution on aerosols in a bipolar ion environment. *Aerosol Sci. Technol.* **5**, 1–21 (1986).
 89. Gopalakrishnan, R. & Hogan, C. J. Coulomb-influenced collisions in aerosols and dusty plasmas. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **85**, (2012).
 90. Gopalakrishnan, R. & Hogan Jr., C. J. Determination of the transition regime collision kernel from mean first passage times. *Aerosol Sci. Technol.* **45**, 1499–1509 (2011).
 91. Ouyang, H., Gopalakrishnan, R. & Hogan Jr., C. J. Nanoparticle collisions in the gas phase in the presence of singular contact potentials. *J. Chem. Phys.* **137**, (2012).
 92. Gopalakrishnan, R., Thajudeen, T. & Hogan Jr., C. J. Collision limited reaction rates for arbitrarily shaped particles across the entire diffusive Knudsen number range. *J. Chem. Phys.* **135**, (2011).
 93. Chahl, H. S. & Gopalakrishnan, R. High potential, near free molecular regime Coulombic collisions in aerosols and dusty plasmas. *Aerosol Sci. Technol.* **53**, 933–957 (2019).
 94. Thajudeen, T., Gopalakrishnan, R. & Hogan Jr., C. J. The collision rate of nonspherical particles and aggregates for all diffusive knudsen numbers. *Aerosol Sci. Technol.* **46**, 1174–1186 (2012).
 95. Li, L., Chahl, H. S. & Gopalakrishnan, R. Comparison of the predictions of Langevin Dynamics-based diffusion charging collision kernel models with canonical experiments. *J. Aerosol Sci.* **140**, (2020).
 96. Li, L. & Gopalakrishnan, R. An experimentally validated model of diffusion charging of arbitrary shaped aerosol particles. *J. Aerosol Sci.* **151**, (2021).
 97. Filippov, A. V. Charging of aerosol in the transition regime. *J. Aerosol Sci.* **24**, 423–436 (1993).
 98. Wright, P. G. On the discontinuity involved in diffusion across an interface (the δ of Fuchs). *Discuss. Faraday Soc.* **30**, 100–112 (1960).
 99. Stommel, Y. G. & Riebel, U. Comment on the calculation of the steady-state charge

- distribution on aerosols <100 nm by three body trapping method in a bipolar ion environment. *Aerosol Sci. Technol.* **41**, 840–847 (2007).
100. Fuller, E. N., Schettler, P. D. & Giddings, J. C. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Ind. Eng. Chem.* **58**, 18–27 (1966).
 101. Natanson, G. L. On the theory of the charging of amicroscopic aerosol particles as a result of capture of gas ions. *Sov. Phys. Tech. Phys.* **5**, 538 (1960).
 102. Halgren, T. A. Representation of van der Waals (vdW) Interactions in Molecular Mechanics Force Fields: Potential Form, Combination Rules, and vdW Parameters. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 7827–7843 (1992).
 103. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* **117**, 1–19 (1995).
 104. Boies, A. M. *et al.* Agglomeration Dynamics of 1D Materials: Gas-Phase Collision Rates of Nanotubes and Nanorods. *Small* **15**, (2019).
 105. Gopalakrishnan, R., Thajudeen, T., Ouyang, H. & Hogan, C. J. The unipolar diffusion charging of arbitrary shaped aerosol particles. *J. Aerosol Sci.* **64**, 60–80 (2013).
 106. Halonen, R., Zapadinsky, E., Kurtén, T., Vehkamäki, H. & Reischl, B. Rate enhancement in collisions of sulfuric acid molecules due to long-range intermolecular forces. *Atmos. Chem. Phys.* **19**, 13355–13366 (2019).
 107. Loeb, L. B. Theory of recombination of ions over an extended pressure range [12]. *Phys. Rev.* **51**, 1110–1111 (1937).
 108. Mächler, W. Über Druck- und Temperaturabhängigkeit des Wiedervereinigungskoeffizienten und der Ionisation durch Gammastrahlen in Luft und Kohlensäure. *Zeitschrift für Phys.* **104**, 1–33 (1937).
 109. Lee, H. S. & Johnsen, R. Ion-ion recombination studies in ambient helium and argon at atmospheric densities. *J. Chem. Phys.* **90**, 6328–6334 (1989).
 110. Pitteri, S. J. & McLuckey, S. A. Recent developments in the ion/ion chemistry of high-mass multiply charged ions. *Mass Spectrom. Rev.* **24**, (2005).
 111. McLuckey, S. A. & Huang, T. Y. Ion/ion reactions: New chemistry for analytical MS. *Anal. Chem.* **81**, 8669–8676 (2009).
 112. Saucy, D. A., Ude, S., Lenggono, I. W. & Fernandez De La Mora, J. Mass Analysis of Water-Soluble Polymers by Mobility Measurement of Charge-Reduced Ions Generated by Electrosprays. *Anal. Chem.* **76**, 1045–1053 (2004).
 113. Ku, B. K., Fernandez De La Mora, J., Saucy, D. A. & Alexander IV, J. N. Mass Distribution Measurement of Water-Insoluble Polymers by Charge-Reduced Electrospray Mobility Analysis. *Anal. Chem.* **76**, 814–822 (2004).

114. Kaddis, C. S. *et al.* Sizing Large Proteins and Protein Complexes by Electrospray Ionization Mass Spectrometry and Ion Mobility. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **18**, 1206–1216 (2007).
115. Kaufman, S. L., Skogen, J. W., Dorman, F. D., Zarrin, F. & Lewis, K. C. Macromolecule analysis based on electrophoretic mobility in air: Globular proteins. *Anal. Chem.* **68**, 1895–1904 (1996).
116. Bacher, G. *et al.* Charge-reduced nano electrospray ionization combined with differential mobility analysis of peptides, proteins, glycoproteins, noncovalent protein complexes and viruses. *J. Mass Spectrom.* **36**, 1038–1052 (2001).
117. Stephenson, J. L. & McLuckey, S. A. Ion/ion reactions in the gas phase: Proton transfer reactions involving multiply-charged proteins. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7390–7397 (1996).
118. Fernandez De La Mora, J. High-Resolution Mobility Analysis of Charge-Reduced Electrosprayed Protein Ions. *Anal. Chem.* **87**, 3729–3735 (2015).
119. Iribarne, J. V. & Thomson, B. A. On the evaporation of small ions from charged droplets. *J. Chem. Phys.* **64**, (1976).
120. Gamero-Castaño, M. & Fernandez De La Mora, J. Kinetics of small ion evaporation from the charge and mass distribution of multiply charged clusters in electrosprays. *J. Mass Spectrom.* **35**, 790–803 (2000).
121. Hautreux, M. *et al.* Under non-denaturing solvent conditions, the mean charge state of a multiply charged protein ion formed by electrospray is linearly correlated with the macromolecular surface. *Int. J. Mass Spectrom.* **231**, 131–137 (2004).
122. Kaltashov, I. A. & Mohimen, A. Estimates of protein surface areas in solution by electrospray ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **77**, 5370–5379 (2005).
123. Fernandez De La Mora, J. Electrospray ionization of large multiply charged species proceeds via Dole's charged residue mechanism. *Anal. Chim. Acta* **406**, 93–104 (2000).
124. Hogan, C. J., Carroll, J. A., Rohrs, H. W., Biswas, P. & Gross, M. L. Combined charged residue-field emission model of macromolecular electrospray ionization. *Anal. Chem.* **81**, 369–377 (2009).
125. Morán, J. *et al.* Monte Carlo Aggregation Code (MCAC) Part 2: Application to soot agglomeration, highlighting the importance of primary particles. *J. Colloid Interface Sci.* **575**, 274–285 (2020).
126. Gatti, M. & Kortshagen, U. Analytical model of particle charging in plasmas over a wide range of collisionality. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **78**, 1–6 (2008).

Symbol Dictionary

Constants

Symbol	Definition	Value	Unit
e	Electron charge	1.60×10^{-19}	C
k_b	Boltzmann constant	1.38×10^{-23}	J K ⁻¹
ϵ_0	Permittivity of vacuum	8.85×10^{-12}	F m ⁻¹

Variables

Symbol	Definition	Dimension
a_{ij}	Collision radius	m
b	Collision parameter	m
b_c	Critical collision parameter	m
c_{ij}	Reduced mean thermal velocity	m s ⁻¹
C_C	Slip correction factor	-
d_g	Gas molecule diameter	m
d_p	Particle diameter	m
D	Diffusion coefficient	m ² s ⁻¹
E	Electric field	V m ⁻¹

f	Friction factor	kg s^{-1}
F	Force	N
F_D	Drag force	N
F_e	Electric force	N
g	Degree of freedom of system	-
H	Dimensionless collision kernel	-
H_{HS}	Dimensionless collision kernel for hard sphere	-
I	Ion flux	s^{-1}
I_δ	Ion flux into limiting sphere surface	s^{-1}
J	Ion flux density	$\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$
K_{bond}	Coefficients of harmonic bond potentials	J m^{-2}
K_{angle}	Coefficients of harmonic angle potentials	J
K_{dihedral}	Coefficients of harmonic dihedral potentials	J
Kn_D	Diffusive Knudsen number	-
Kn_δ	Diffusive Knudsen number for limiting sphere	-
L	Length of classification region of DMA	m
m	Mass	kg
m_{ij}	Reduced mass of i and $j = m_i m_j / (m_i + m_j)$	kg

m_{red}	Reduced mass of ion and gas = $m_{\text{ion}}m_{\text{gas}} / (m_{\text{ion}} + m_{\text{gas}})$	kg
M_{W}	Molecular weight	Da
n_i, n_j	Ion concentrations	m^{-3}
n_{∞}	Ion i bulk concentration	m^{-3}
N_0	Number density of gas molecule	m^{-3}
N_{col}	Number of collisions observed in the simulation	-
N_{obs}	Number of orbits observed in the simulation	-
N_{tot}	Total number of simulated trajectories	-
p_{δ}	Collision probability for ions entering limiting sphere	-
p_{χ}	Collision probability for ions entering trapping sphere	-
p_{F}	Fuchs' collision probability	-
P	Pressure	Pa
P_{E}	Electric pressure acting on the tip of capillary	Pa
P_{γ}	Surface pressure acting on the tip of capillary	Pa
q	Partial charges (= ze)	C
Q	Volume flow rate	m^3
r	Distance	m
r_{km}	Distance for species k and m	m

r_m	Minimum radial distance (ion-ion distance)	m
R	Random force	N
R_g	Gyration radius	m
R_{in}, R_{out}	DMA inner radius and outer radius	m
t	Time	s
T	Temperature	K
s	Degree of freedom of thermal bath	-
S	Surface area	m ²
U	Velocity of fluid in DMA	m s ⁻¹
v	Velocity	m s ⁻¹
v_0	Velocity at limiting sphere surface	m s ⁻¹
v_{after}	Ion velocity after collision with gas	m s ⁻¹
v_{before}	Ion velocity before collision with gas	m s ⁻¹
v_d	Drifting velocity in electrical field	m s ⁻¹
v_e	Electrophoretic velocity	m s ⁻¹
v_{th}	Thermal velocity	m s ⁻¹
V	Voltage, Electric potential	V
W	Mass of thermal bath	kg

z	Number of charges	-
Z_p	Electrical mobility	$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
α	Polarizability	m^3
β_{ij}	Collision rate coefficient for j with i which arrived at a_{ij}	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
β_z	Collision rate coefficient for z charged PEG ion with ion	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
β_δ	Collision rate coefficient for j with i which arrived at δ	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
χ	Trapping sphere radius	m
δ	Limiting sphere radius	m
ε	Lennard-Jones parameter	J
ϕ_{ijkl}	Dihedral angle of i, j, k and l	-
Φ_{inter}	Intermolecular potential	J
Φ_{LJ}	Lennard-Jones potential	J
Φ_{E}	Electric potential	J
γ	Enhancement factor	-
γ_s	Surface tension	Pa
η_c, η_f	Continuum regime and free molecular enhancement factors	-
φ	Potential acting on an atom	J
φ_{4-6-12}	Sum of Lennard-Jones potential and ion induced potential	J

Φ_{angle}	Angle potential	J
Φ_{bond}	Bond potential	J
Φ_{dihedral}	Dihedral potential	J
$\Phi_{\text{LJ-coul}}$	Sum of Lennard-Jones potential and Coulombic potential	J
Φ_{Tersoff}	Tersoff potential	J
κ	Curvature	-
λ_{ij}	Mean free path	m
Λ	Coefficient to modify the polarization	-
μ	Viscosity	Pa s
θ	Angle	rad
θ_0	Incident angle to limiting sphere surface	rad
θ_c	Critical angle for collision	rad
$\theta_{c,\chi}$	Critical angle to enter trapping sphere	rad
σ	Lennard-Jones parameter	m
τ	Average interval time between collision to collision	s
Ω	Collision cross section	m ²
ξ	Correction factor	-
Ψ_E	Magnitude of Coulombic energy to the thermal energy ratio	-

Ψ_{pol}	Ion induce potential to thermal energy ratio	-
ζ	Correction factor	

関連業績

発表論文（*は本研究の参考論文）

- * 1. **T. Tamadate**, H. Higashi, C. J. Hogan & T. Seto, “The charge reduction rate for multiply charged polymer ions via ion-ion recombination at atmospheric pressure”, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 22, 25215-25226, 2020
DOI: 10.1039/d0cp03989f
- * 2. **T. Tamadate**, H. Higashi, T. Seto & C. J. Hogan, “Calculation of the Ion-Ion Recombination Rate Coefficient via a Hybrid Continuum- Molecular Dynamics Approach” *The Journal of Chemical Physics*, 152(9), 094306, 2020,
DOI: 10.1063/1.5144772
- * 3. **T. Tamadate**, T. Orii, H. Higashi, Y. Otani, M. Kumita, & T. Seto, “Conformation-dependent dynamics of macromolecular ions in the gas phase under an electrostatic field: A molecular dynamics simulation”, *Aerosol Science and Technology*, 53(3), 260-267, 2019
DOI: 10.1080/02786826.2018.1557319
- 4. **T. Tamadate**, T. Fujimoto, H. -J. Choi, H. Higashi, Y. Otani, & T. Seto, “How does the packing density of metal screen affect the mechanism for catching highly charged nanoparticles?”, *Journal of Aerosol Science*, 119, 22-30 2018
DOI: 10.1016/j.jaerosci.2018.02.004
- 5. 須田洋、向井康晃、**玉館知也**、今井健之、大江純平、瀬戸章文、東秀憲、大谷吉生、萩崇、奥山喜久夫、「静電噴霧による多価帯電アミノ酸ナノ粒子の生成」、*エアロゾル研究*、日本エアロゾル学会、32、269-275、2017
DOI: <https://doi.org/10.11203/jar.32.269>
- 6. Y. Omori, H. -J. Choi, Y. Mukai, T. Fujimoto, **T. Tamadate**, T. Seto, Y. Otani, & M. Kumita, “Experimental evidence of a strong image force between highly charged electrosprayed molecular ions and a metal screen”, *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 3055-3062, 2016
DOI: 10.4209/aaqr.2016.04.0147

学会発表

国際学会

1. T. Tamadate, “Calculation of the mobility using molecular dynamics simulation with flexible ion model”, Ion Mobility Spectrometry seminar series 2020, Online, Dec 2020.
2. T. Tamadate, C. J. Hogan, H. Higashi, Y. Otani & T. Seto, “A Hybrid Continuum-Molecular Dynamics Flux Matching Calculation Method for Collision Rate Coefficients”, The American Association for Aerosol Research 2019, 9AP.19, US, Nov 2019.
3. T. Tamadate, H. Higashi, M. Kumita, Y. Otani & T. Seto, “Molecular dynamics study on charging process of aerosol nanoparticles”, Asian Aerosol Conference 2019, 260, Hong Kong, May 2019.
4. T. Tamadate, T. Orii, H. Higashi, M. Kumita, Y. Otani & T. Seto, “Dynamics of Molecular ions under the Electrical Field”, International Aerosol Conference 2018, 4AP.4, US, Oct 2018.
5. T. Tamadate, H. Higashi, M. Kumita, Y. Otani & T. Seto, “Conformation-dependent dynamics of macromolecular ions in the gas phase under an electrostatic field”, Aerosol Technology 2018, TP-55, Spain, Jun 2018.
6. T. Tamadate, H -J Choi, T. Fujimoto, T. Seto, Y. Otani, M. Kumita & H. Higashi, “Effect of an Image Force on the Collection of Highly Charged Molecular Ions by Metal Screen”, Asian Aerosol Conference 2017, PS0281, Korea, Jul 2017.
7. H. Higashi, N. Nakamura, T. Tamadate, Y. Mukai, M. Kumita, T. Seto, Y. Otani and T. Orii, “Evaporation of Multiply Charged Nanodroplets Generated by Electrospray”, The 11th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC2016), P-102, Japan, Oct 2016.
8. T. Tamadate, H. Higashi, M. Kumita, Y. Otani & T. Seto, “Molecular dynamics of ion and highly charged nanoparticles generated by electrospray”, 1st Symposium of Nonequilibrium Molecular System, US, Dec 2018.
9. T. Tamadate, “Gas phase dynamics of electrosprayed molecular ion cluster”, 7. T. Tamadate, H. Higashi, M. Kumita, Y. Otani & T. Seto, “Molecular dynamics of ion and highly charged nanoparticles generated by electrospray”, Symposium of Nonequilibrium Molecular System, US, Dec 2018., P2-4, Russia, Sep 2018.
10. T. Tamadate, H. Higashi, M. Kumita, T. Seto, Y. Otani, “Molecular Dynamics Simulation of Electrical Mobility of Molecular Cluster Ions”, 3rd International Symposium “International Collaboration Research Base for Reaction of Atmosphere-Marine-Ecosystem Caused by Aerosol” -JSPS Program for Advancing Strategic International Networks to Accelerate the Circulation of Talented Researchers, P-13, Japan, Oct 2017.

国内学会

1. 玉館知也、Christopher J. Hogan Jr.、東秀憲、瀬戸章文、「Continuum-Molecular Dynamics Simulation 法を用いたイオン間衝突速度定数の推算」、第37回エアロゾル科学・技術研究討論会、オンライン、2020年9月
2. 玉館知也、東秀憲、汲田幹夫、大谷吉生、瀬戸章文、「分子動力学法を用いたガス中におけるイオン間衝突速度定数の算出」、化学工学会第85年会、C217、オンライン、2020年3月
3. 館遥香、玉館知也、東秀憲、瀬戸章文、清水加奈、大江純平、「静電スプレーによる帯電ナノ液滴の生成と沈着過程の解析」、化学工学会姫路大会2019、P-133、兵庫、2019年12月
4. 荘司翼、玉館知也、東秀憲、瀬戸章文、「気中 Sub-10nm 粒子のローパスフィルターの開発」、粉体に関する討論会、35、広島、2019年11月
5. 玉館知也、東秀憲、汲田幹夫、大谷吉生、瀬戸章文、「気相ナノ粒子の輸送と荷電に関する分子動力学解析」、化学工学会第84年会、T222、東京、2019年3月
6. 玉館知也、東秀憲、汲田幹夫、大谷吉生、瀬戸章文、「静電場における分子イオンの動力学」、2018年度粉体工学会春季研究発表会、一般-15、石川、2018年5月
7. 玉館知也、東秀憲、瀬戸章文、大谷吉生、「分子動力学シミュレーションによる分子イオンの電気移動度の計算」、第31回分子シミュレーション討論会、217P、石川、2017年11月
8. 玉館知也、折井孝彰、東秀憲、瀬戸章文、大谷吉生、「分子シミュレーションによる分子イオンの電気移動度」、化学工学会関西支部 中国四国支部合同 大会、D221、石川、2017年12月
9. 玉館知也、向井康晃、東秀憲、瀬戸章文、汲田幹夫、大谷吉生、「多価に帯電したマクロ分子イオンのダイナミクス」、エアロゾル科学・技術研究討論会、F03、東京、2017年8月
10. 玉館知也、Hyun-jin Choi、大森陽一、藤本敏行、瀬戸章文、大谷吉生、汲田幹夫、東秀憲、「静電噴霧によって生成した多価帯電粒子のフィルタ捕集機構」、粉体に関する討論会、3-6、北海道、2016年9月
11. 玉館知也、向井康晃、東秀憲、汲田幹夫、瀬戸章文、大谷吉生、「気中マクロ分子イオンのフィルタ捕集に及ぼす影像力の影響」、イオン移動度研究会、P-14、東京、2016年4月

謝辞

瀬戸先生には、主任指導教員として博士課程の3年間、指導教員として修士、学部の3年間大変お世話になりました。研究の方向性やプレゼン・論文および研究提案書の指導に加えて、将来設計や人生観など、色々教えていただきました。瀬戸先生の下で研究してきたからこそ今の自分があります。本当に感謝しています。これからもよろしく願います。東先生にも沢山、感謝を伝えたいです。ありがとうございます。猪股先生、博士課程の最後の2年間で特にお世話になりました。福岡大学に行った時に自分の準備が悪くて少しイラついているのが印象的です。すいませんでした。汲田先生には、時間のない中、添削していただいた学振の申請書、落ちてしまって申し訳ないです。また、月並みですが、飲み会のときは場を盛り上げていただいて楽しかったです。6年間お世話になりました。大谷先生、3年生まではアドバイス教員として、4年生は主任指導教員としてお世話になりました。退官記念パーティーが開かれたときは必ず参加させていただきます。人生体力勝負でこれからもがんばります。玄先生、最後1年間だけでしたが非常に貴重な体験談・ご意見ありがとうございました。玄先生を見習って立派な研究者になれるよう精進します。To Chris Hogan, thank you for your supporting and discussion. 先輩・同期にも大変お世話になりました。親には、普通の大学生よりも5年も長くサポートしていただき本当にありがとうございます。修士課程に進むことを少し反対されたのが遠い昔のように感じます。博士課程に進むと伝えたときは好きなようにしたらいいと言っていただきました。あきれられてたのかもしれませんが、それでも自分もいつか子供ができたときはこうあろうと思っています。ありがとうございました。

玉館 知也