

GPU を用いた四重極 GCMS マスピーークプロファイル計算の高速化

石田秀信*

Speeding Up of Mass Peak Profile Calculation In Quadrupole GCMS Using GPU

Hide Nobu Ishida

Speeding up using a GPU (Graphic Processing Unit) is studied for computer simulation of mass peak profiles in quadrupole GCMS. Calculations of mass peak profiles are much troublesome because it takes much computing time to get those with a personal computer. In particular, in the case of analyzing unexpected weak sub-peaks such as precursor peaks in the profiles, it is necessary to reduce the statistical variation of the profile curve as possible, so that it need calculate many ion trajectories, probably, up to 10-100 millions. In this study, a GPU is installed into a personal Windows computer, and CUDA parallel computing technique is applied to simulate mass peak profiles for a mass filter model with cylindrical rods and pre-rods. Its computation time is compared with one calculated using CPU. The result shows the calculation speed of GPU is at least 10-18 times faster than CPU's.

Keywords: GCMS, Quadrupole, Simulation, GPU, CUDA.

1. はじめに

ガスクロマトグラフ質量分析装置(GCMS)の一つに、4本のロッドからなる四重極マスフィルターを用いた質量分析装置がある。この装置は、マスフィルターに印加する直流電圧と高周波の電圧成分を適当に選ぶことでマスフィルター内を通過させるイオンの質量を自由に選択でき、これら電圧成分を変えることで、縦軸にイオン数、横軸を質量とした分子イオン透過強度の曲線、いわゆる、マススペクトルが測定できる。

このマススペクトルは、物質がフラグメントイオン化を伴うなどその物質独自のパターンを形成することから、これを利用して未知物質の同定を行うことができる。物質は気化さえできれば質量分析装置で同定が可能になるので、有機、無機物質を問わず、未知物質の定性分析に質量分析装置が広く利用されている。

しかしながら、その一方で、実際には測定したマススペクトルには、ロッドの組み立て不良により、ピーク分裂やプリカーサーピークなどが発生し、正確な分析を阻害する場合が、しばしば起こる。これらピーク不良の発生原因の一つに、使用されるマスフィルターの内部の電場が理想的な四重極場でないことが指摘されている[1-3]。プリカーサーピークについては、マスフィルターのロッド断面が円形のために6次のオーダーの非線形電場成分が残ることが原因であって、断面が双曲形の場合には見られないとの報告もある[4]。

筆者は最近プリカーサーピークの発生原因について、コンピュータシミュレーションによる検討を行い、ロッド端付近での周辺電場の影響によってもプリカーサーピークが発生しうること明らかにした[5]。プリカーサーピークとは、マスピーークプロファイルの低質量側の裾に現れる小さなピークのことである (Fig.1 参照)。

* 経営情報工学科

実際の分析装置では、プリカーサーピークは目で見てその存在が確認できるようであれば問題となりうる。この意味で、コンピュータシミュレーションを行う場合、最大ピークの 0.2-0.3%のごくわずかな高さであってもプリカーサーピークが判別できるレベルであれば、検討の範囲に入る。

Fig.1 の計算事例で見てみると、プリカーサーピークの高さは最大ピークの 3%程度ほどある。このプロファイルの 1 点を計算するために、10000 個のイオンの軌道の計算を行っている。10000 個のイオンのそれぞれの軌道が、ロッド内を通過するか、それとも途中でロッドの壁に当たり通過しないかを判別し、無事ロッドを通過したイオンの個数から全体のイオン数を割り、Fig.1 に示すようなイオンの透過率を求めている。

計算するイオンの軌道数を N としたとき、メインピークについて $1/\sqrt{N}$ 程度の高さ変動が予想され、プリカーサーピーク付近の裾部分のカーブについても同様のことが想定される。 $N=10000$ ならば、 $1/\sqrt{N}=0.01$ である。すなわち、バラツキは 1%程度であり、2-3%程度のプリカーサーピークの識別は比較的容易にできよう。

しかし、もし、より小さいプリカーサーピークの識別のために、0.1%のバラツキを目指すならば、プロファイルの 1 点を計算するのに必要なイオンの軌道数は 10000 個では不十分で、その 100 倍の $N=100$ 万個が必要という計算になる。一つのプロファイルを得るのに 50-100 点のイオン透過率を計算するとすれば、実に 5000 万個から 1 億個のイオンの軌道計算を行うことになる。

この計算を、研究室にあるパソコンで行おうとすると、一つのプロファイルを計算するのさえ非常に手間がかかることが予想される。

そこで、本研究では、パソコンに GPU を搭載し、CUDA による並行計算技術を利用したマスピークプロファイルの計算の高速化を図った。以下に、その内容を報告する。

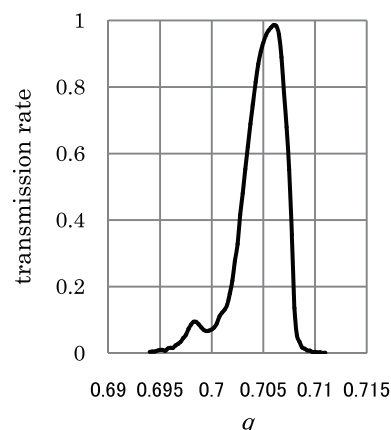


Fig.1 Calculated mass peak profile with a precursor peak[5].

2. 四重極GCMSの原理

Fig.2に四重極GCMSの装置の原理図を示す。気体試料が試料室でイオン化されイオン源(ion source)となる。その試料イオンはレンズ系(lenses)にて集光された後、4本のロッドからなる四重極マスフィルター(quadrupole rods)内で質量選択され、あらかじめ設定した質量のイオンのみがロッドを通り抜け、検出器で検出される。また各ロッドの先頭には長さの短いプリロッド(pre-rods)がつけられ、イオンの収集効率を上げるために使われている。4本のロッドの対向するロッドをペアとして、それぞれに符号の異なる、大きさの同じ電圧を印加するように設計されており (Fig.3)、このロッドに直流電圧および高周波の電圧成分を加えた電圧

$$\Psi_0(t) = U - V \cos(\omega t), \quad (1)$$

を印加する。ここで、 U, V はそれぞれ直流成分、および高周波成分の振幅で、 ω は高周波の角周波数である。この直流と高周波の振幅の大きさを適当に組み合わせると、これらの大きさで決まる質量イオンのみが選別され、ロッドを通過できるようになる。

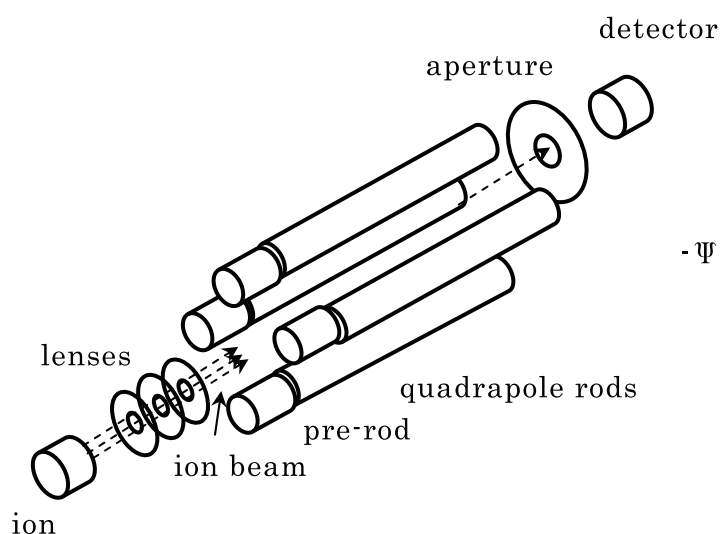


Fig. 2 Schematic diagram of typical quadrupole GCMS.

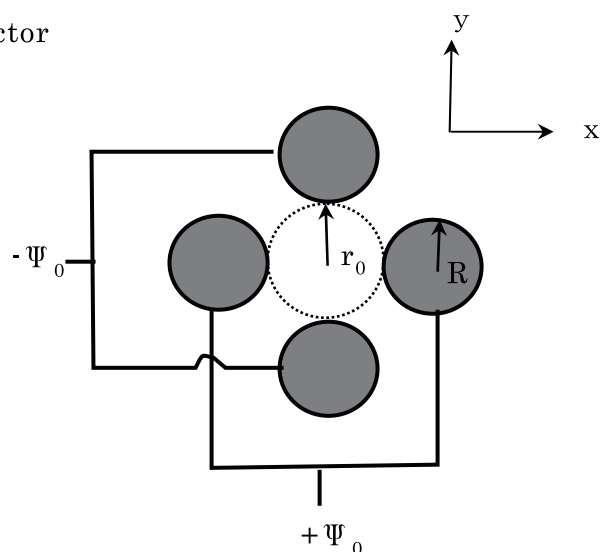


Fig. 3 Section diagram of the rods.
 R : rod radius, r_0 : inner field radius,
 $+\Psi_0, -\Psi_0$: electric potentials.

そして、 U, V の変化の割合 $\Delta U / \Delta V$ を一定に保ち、 U, V の大きさを連続的に変えながら電圧スキャンしていくことで、選別するイオンの質量を連続可変で変え、横軸を質量としたマススペクトルが得られる。プリロッドは、イオンの検出感度を上げるために取り付けられ、高周波電圧のみが印加される。

3. 計算モデル

3.1 計算対象

今回計算対象とした四重極マスフィルターの模式図を Fig.4 に示す。これは Fig.2 に示す原理図を多少簡単にしたものである。入口のレンズ系を省略しているが、マスフィルターに入力するイオンはすべてマスフィルターの中心軸に沿って入射するものと仮定している。

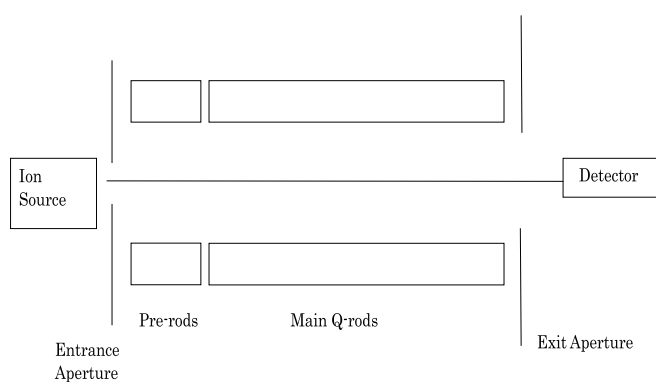


Fig. 4 schematic diagram of the present quadrupole mass filter model

Table 1 Characteristics of the present mass filter model

characteristics	Dimensions	
rod radius	$R = 6.88$	mm
main rod length	$L = 200$	mm
prerod length	20	mm
inner field radius	$r_0 = 6.0$	mm
R/r_0	1.1468	
entrance aperture radius	$0.2r_0$ or $0.05r_0$	
exit aperture radius	$0.7r_0$	mm
separation between pre- and main rods	1	mm
Radiofrequency	$\nu = 1\text{MHz}$	mm

計算対象のマスフィルターモデルの幾何学的なパラメータは、Table 1 に示す通りである。メインロッド長さ 200mm、プリロッド長さ 20mm、ロッド半径 $R=6.88\text{mm}$ 、内部電場半径 $r_0=6.0\text{mm}$ 、そして $R/r_0=1.1468$ を仮定している。また、入口アパーチャ半径は $1.2\text{mm}(=0.2r_0)$ 、出口アパーチャ半径は $4.2\text{mm}(=0.7r_0)$ である。

3.2 電場とイオンの運動方程式

マスピークプロファイルは各質量数位置でのイオンの透過率の変化を表す曲線であるので、そのためにロッドに入射した試料イオンの運動軌跡を運動方程式から数値的に軌道計算し、そこからイオンの平均透過率を求める。

マスフィルター用のロッドとして使われるのものとして、その断面形状から、双曲線ロッドと円柱ロッドの 2 種類が代表的である。前者はロッドの作る電場が理想的な四重極場であって、各ロッド電極に $\pm\Psi_0(t)$ の電圧を与えたときのロッド内部の電位分布が次式で表される。

$$\Psi(x, y, t) = \Psi_0(t) \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2}, \quad (2)$$

ここで、 r_0 は 4 本のロッドで囲まれる断面領域の内接円半径、 x, y はその領域の x, y 座標で、中心を原点にとった直角座標系の成分である (Fig.3 参照)。

一方、円柱ロッドの場合は、発生する電場は、4 重極成分意外にも 12 重極、20 重極などより高次の多重極成分が混じってくる。各ロッド電極に双曲線ロッドの場合と同様の電圧を加えたときに内部に発生する電位は、次式のようにになる [6]。

$$\Psi(x, y, t) = \Psi_0(t) \phi(x, y), \quad (3)$$

ここで、 $\phi(x, y)$ は次のように表される。

$$\begin{aligned} \phi(x, y) &= \frac{a_2}{r_0^2} (x^2 - y^2) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{a_n}{r_0^n} \text{Re}(x + iy)^n, \quad n = 2 + 4s \\ &= \frac{a_2}{r_0^2} (x^2 - y^2) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{a_n}{r_0^n} \phi_n(x, y) \end{aligned} \quad (4)$$

Table 2 Table of the electric potential coefficients a_n

R/r_0	1.13	1.14	1.14511	1.1468	1.15
a_2	1.00176	1.00242	1.00276	1.00287	1.00308
a_6	0.000999	0.000336	0	-0.000111	-0.00032
a_{10}	-0.002435	-0.002445	-0.002449	-0.002451	-0.002453
a_{14}	-0.000294	-0.000287	-0.000283	-0.000282	-0.00028
a_{18}	-0.0000239	-0.0000226	-0.000022	-0.0000218	-0.0000214

その係数 a_n の値は、ロッド半径 R と内部場の半径 r_0 の比によって異なってくる。Table 2 にはその比 R/r_0 の値で係数 a_n がどのように変わってくるかを示している。四重極成分の係数 a_2

は双曲線ロッドが1であるのに対し、円柱ロッドは1とはならないがこれに近い値を示す。

また、12重極の電場係数 a_6 が一般に0とはならないが、通常は0もしくは0に近くなるように、 $R/r_0=1.145-1.147$ の範囲を選び、双曲線ロッドにより近い電場を得るようにしている。 $R/r_0=1.1468$ は、ロッドが円筒ケースに収まっている場合には双曲線ロッドに近い電場が得られることが報告されており[7]、本研究でもこの値を用いた。

マスフィルター内でのイオンの運動方程式は、 m をイオンの質量、 e をその電荷として、次のように電場ポテンシャルの勾配を使って得られる。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -e \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \quad (5)$$

この双曲線ロッド内でのイオンの運動方程式は、下記のようになる。

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2e}{mr_0^2} [U - V \cos \omega t] x = 0, \quad (6.a)$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} - \frac{2e}{mr_0^2} [U - V \cos \omega t] y = 0. \quad (6.b)$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = 0. \quad (6.c)$$

x, y 成分に関して、この運動方程式は、適当な変数変換でマシューの方程式の標準形に帰着することが知られている。

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + [a_u - 2q_u \cos(2\xi)] u = 0, \quad (7)$$

ここで、 $\xi = \omega t/2$, u は x または y 座標を表し、パラメータ a_u, q_u は U, V に比例する量である。

$$a_u = a_x = -a_y = \frac{1}{r_0^2} \left(\frac{8e}{m\omega^2} \right) U, \quad q_u = q_x = -q_y = \frac{1}{r_0^2} \left(\frac{4e}{m\omega^2} \right) V \quad (8)$$

よく知られているように、マシューの方程式にはパラメータ a, q の値によって安定な解を得る場合と不安定な場合とがあり、 x, y 成分ともに安定なパラメータ領域は Fig.5 の三角領域の部分になる。そこで、この安定な三角領域の先端部分をかすめるように、直線でパラメータスキャンをすれば、その先端部分の q 値を中心に、その三角領域を横切る幅 Δq の部分だけイオンが安定にロッドを通り、そのイオンを検出できる。この直線スキャンは、通常、電圧成分 U, V の変動 $\Delta U, \Delta V$ の比を常に一定に保ちながら、振幅 U, V の値を増やしていくことで実現できる。

ロッドを抜けるイオンの平均透過率を求めるには、多数のイオンをランダムに入射させロッドを通り抜けるイオンの数を逐一カウントすれば得られるが、その判定にはマシューの方程式でイオンの軌道計算を正確に求めることにより行う。

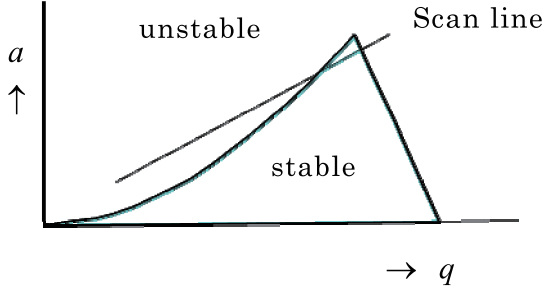


Fig.5 stability diagram of Mathieu equations

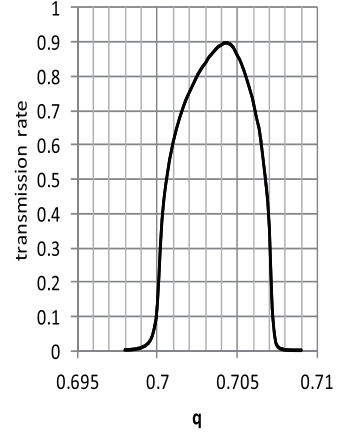


Fig.6 A mass peak profile calculated for hyperbolic rods with $m/\Delta m=100$

Fig.6 は $q/\Delta q \cong 100$ 、すなわち、およそ質量分解能が $m/\Delta m=100$ の場合のパラメータスキャンで得られるイオンの透過率の変化の数値計算例を示すが、このように質量 m をもったイオンのマスピーークプロファイルは、強度を大きく損なわない程度に適当な質量分解能の幅を持たせることが、実際の質量分析装置でも行われる。

同様にして、円柱ロッドの場合のイオンの運動方程式も、その電場ポテンシャル (3) 式を (5) 式に代入して得られるが、この場合についても、双曲線ロッドと同様に適当な変数変換を行い、マシューの方程式に準拠する形までもっていけば、次のような式に帰着する。

$$\frac{d^2 \tilde{u}}{d\xi^2} + [a_u - 2q_u \cos(2\xi)] \tilde{u} = -\frac{1}{2} [a_u - 2q_u \cos(2\xi)] \sum_{s=1}^{\infty} \frac{a_n}{a_2^{n/2}} \frac{\partial \phi_n(\tilde{x}, \tilde{y})}{\partial \tilde{u}} \quad (9.a)$$

$$\frac{d^2 \tilde{z}}{d\xi^2} = 0. \quad (9.b)$$

ここで、

$$\tilde{x} = \frac{\sqrt{a_2}}{r_0} x, \quad \tilde{y} = \frac{\sqrt{a_2}}{r_0} y, \quad \tilde{z} = \frac{\sqrt{a_2}}{r_0} z \quad (10)$$

\tilde{u} は、 \tilde{x} または \tilde{y} を表し、 a_u, q_u は

$$a_u = a_x = -a_y = \frac{a_2}{r_0^2} \left(\frac{8e}{m\omega^2} \right) U, \quad q_u = q_x = -q_y = \frac{a_2}{r_0^2} \left(\frac{4e}{m\omega^2} \right) V \quad (11)$$

a_2 は電場の四重極成分の係数で双曲線ロッドが 1 であるのに対し、円柱ロッドは 1 とはならないがこれに近い。四重極成分以外の電場係数は小さいので、双曲線ロッドに近い電場が形成され、したがって、上のイオンの方程式の解の安定領域も、Fig.5 に近いものになっており、双曲ロッドの場合と同様の $a-q$ 直線でもってパラメータスキャンすれば、マスピーークプロファ

イルが得られる。

さらに、Fig. 4 に示す計算モデルを対象にシミュレーションを行おうとすれば、これだけでは不十分で、イオン源から検出器に至るまでイオンの軌道を追わなければならない。ロッド以外の場所での電場は、(2),(3)式のままの形でそのまま表すことはできない。もはや 3 次元的な電場解析によって数値的に求める以外に正確な手段はないと思われるが、簡単なモデル関数を使って精度よく近似する試みも行われており[8]、ここでもその方法を踏襲した。その手順としては、Table 1 に示すマスフィルターのディメンジョンでの電場計算を行い、そこからその電場を近似するのに適当なモデル関数をパラメータフィッティングすることによりいくつか見出し、ロッド以外の箇所の電場を記述する。その詳細はまた別の論文にて報告する予定であるのでここでは省略する。結果は下記のとおりである。

まず(2),(3)式で表していた電位の分布を、下のような式に置き換えた。

$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi_0(z, t)\phi(x, y) + \Psi_1(z) \quad (12)$$

そして、右辺の Ψ_0 、 Ψ_1 について、入り口アパーチャからプリロッド、メインロッド入り口にかけては

$$\Psi_0(z, t) = f_1(z)U - f(z)V \cos(\omega t), \quad \Psi_1(z, t) = -f_2(z)\Delta U, \quad (13)$$

とした。ここでプリロッド、ロッドには負の共通なバイアス電圧 ΔU がかかっているものと仮定している。三つの関数 f, f_1, f_2 は下記のように与えた。

$$f(z) = \begin{cases} a_0 \exp(b_0(z - z_a - 0.1)), & (z - z_a) < 0.1 \\ 1 - \exp(-c_0(z - z_a) - d_0(z - z_a)^2), & (z - z_a) > 0.1 \end{cases}, \quad (14)$$

$$f_1(z) = \begin{cases} 0.5 \cdot \exp(a_1 z - b_1 z^2), & z < 0 \\ 1 - 0.5 \cdot \exp(-c_1 z - d_1 z^2), & z > 0 \end{cases}, \quad (15)$$

$$f_2(z) = \begin{cases} 0.5 \cdot \exp(a_2(z - z_a) - b_2(z - z_a)^2 + c_2(z - z_a)^3), & z \leq z_a \\ 1 - 0.5 \cdot \exp(-d_2(z - z_a) - e_2(z - z_a)^2), & z \geq z_a \end{cases}, \quad (16)$$

ここで、 z_a は、入り口アパーチャの位置を表す。また、 z 座標は、長さの単位を内部電場の半径 r_0 にとり、原点はプリロッドとロッドの中間点に取っている。右辺の係数は Table 3 に示す。さらに、ロッド出口付近から出口のアパーチャにかけては、

$$\Psi_0(z, t) = f_3(z)\{U - V \cos(\omega t)\}, \quad \Psi_1(z) = 0, \quad (17)$$

ここで、

$$f_3(z) = \begin{cases} 1 - 0.5 \cdot \exp(a_3(z - z_b) - b_3(z - z_b)^2), & z \leq z_b \\ 0.5 \cdot \exp(-c_4(z - z_b) - d_4(z - z_b)^2), & z \geq z_b \end{cases} \quad (18)$$

z_b はメインロッド終端から 0.16 だけ原点よりの位置を表す。これら関数の係数は Table 3 に示すとおりである。

Table 3 Coefficients of the functions f, f_1, f_2 and f_3

	a	b	c	d	e
f	0.04658	11.933	0.371	1.06	
f_1	1.7881	2.1853	1.7881	0.6932	
f_2	1.1756	1.5	0.8143	1.1756	0.4605
f_3	2.2134	1.405	2.2134	4.2	

こうした関数の具体的形は Table 1 で示すマスフィルターの幾何学的な配置から、実際に電場のポテンシャル分布をシミュレーションで求めて、パラメータフィットして定めている。なお、モデル関数 f の $(z - z_a) > 0.1$ の区間での関数形は、Hunter(1989)ら [8] の与えた近似関数を用いている。Fig.4 の計算モデルに対するイオンの運動方程式として、(9)式、および(12)式で表される電場ポテンシャルを(5)式に代入したものを用いた。なお、イオンは $m=69$ のプラス 1 価イオンを仮定した。

4. 計算

評価用の GPU として NVIDIA 社の市販のモデル GTX460, GTX560i の二つを用意し、GTX560i は Xeon E5420 CPU 搭載のワークステーションに、GTX460 は i7-860 CPU 搭載のパソコンに組み込んだ。またこれとは別に i7-2600K CPU 搭載のパソコンを GPU との比較のために用意した。

これら 3 台のパソコン、ワークステーションの OS はすべて Windows 7 64bit である。並列計算用のソフトウェア開発言語は CUDA C, C++ である。統合開発環境 visual studio 2010 に Parallel Nsight をインストールし、visual studio 上でこの CUDA C, C++ によるソフトウェア開発を行った。計算対象のマスフィルターの電氣的な仕様は Table 4 に示す通りである。

Table 4 electric specifications of the mass filter

Characteristics	description	
RF frequency	1	MHz
incident ion energy	1	eV
rod bias	-3.5	V

マスピークプロファイルは、適当な $a - q$ 直線上を q 値でスキャンし、各 q 値でのイオンの透過率を求める必要があるが、まず、そのスキャン曲線は、次の式を採用した。

$$a = \delta + \alpha q \quad (19)$$

このスキャン曲線の勾配 α と切片 δ は、 $\alpha=0.336082$, $\delta=-0.0016855$ とした。このスキャン曲線で、Fig.5 に示す安定領域の三角形の頂上付近を q 値でスキャンし、各 q に対してイオンの平均透過率をイオンの軌道計算から求め、マスピークのプロファイルを得た。そのイオンの軌道計算の際、イオンにランダムな x, y の初期位置と、ランダムな高周波の初期位相を与え、そのもとで Dormand-Prince の 4 次, 5 次のルンゲクッタ法[9]により運動方程式の数値解を求め、軌道を計算した。ただし、イオンの x, y 方向の初期速度は 0 とした。一点の平均透過率を得るのに、計算したイオンの軌道の数 は 1000~1000 万個である。

5. 結果

マスピークプロファイルを得るために $q=[0.697, 0.709]$ の区間を 50 分割し、それぞれの分割した各点でのイオンの平均透過率を計算した。その各点でのイオンの平均透過率を得るため、一点あたりの軌道計算は 1024 個、8192 個、131072 個、そして 1048576 個の 4 通りのイオン数に対して行った。得られたマスピークのプロファイルを Fig.7 に示す。

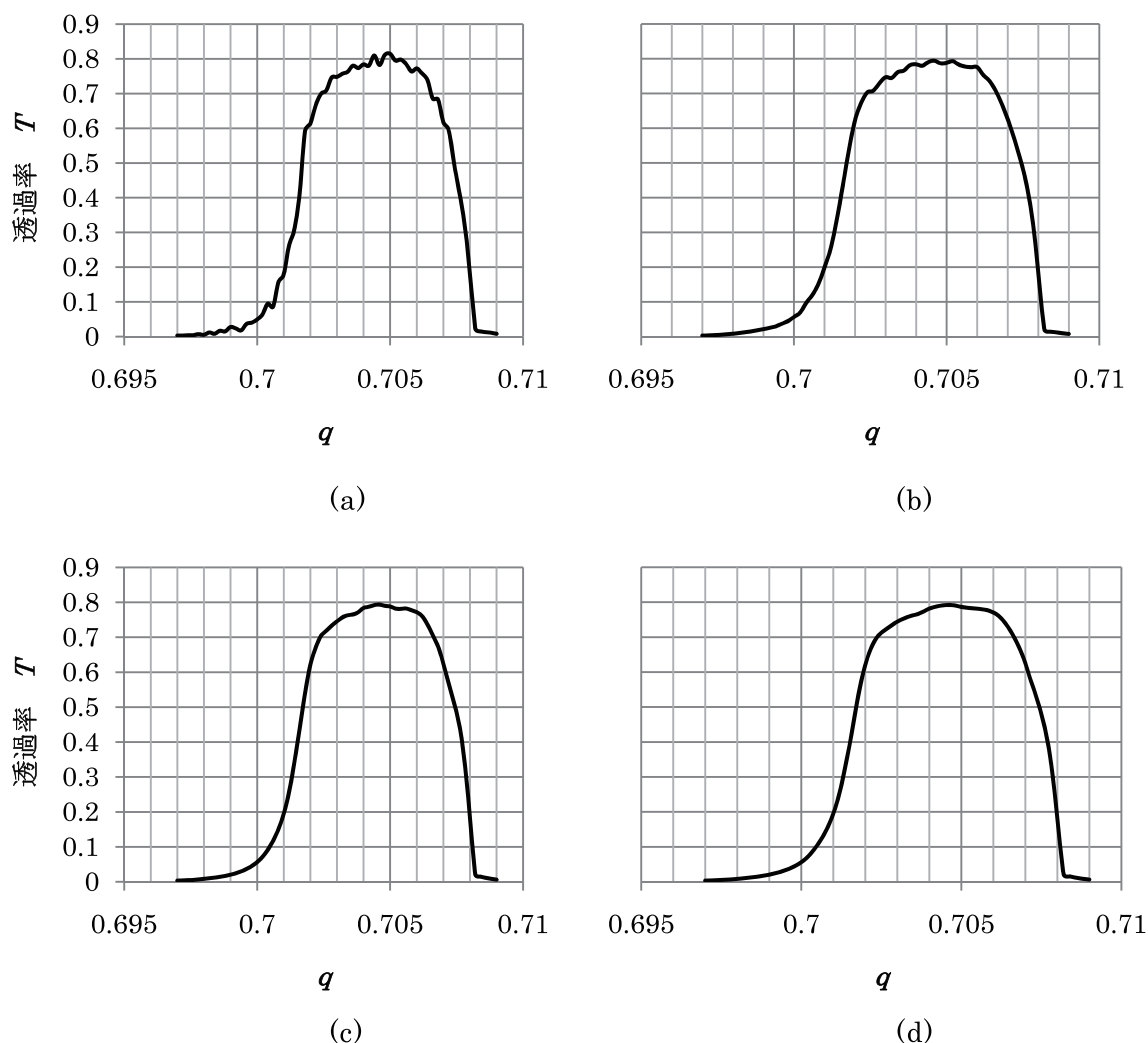


Fig.7 Mass peak profiles calculated using the electric potential given by eq.(12).

The calculated ion orbit number per a q -point is (a)1024, (b) 8196, (c)131072, and (d)1048576, respectively.

Fig.7(a)がイオンの個数 1024 に対するプロファイル、Fig.7(b)が 8192 個、Fig.7(c)が 131072 個、Fig.7(d)は 1048576 個である。それぞれのプロファイルを比較すればわかるように、当然のことではあるが計算軌道数を増やしていくにつれて統計的な変動の減少で得られる曲線は滑らかになっていく。

GPU の並列コンピューティングで計算する場合、スレッド単位で並行処理される。Fig.7 のプロファイルを求める際は、1 軌道計算に 1 スレッドを割りあて、したがって 100 万個軌道計算には 100 万個のスレッドを割り当て並行処理した。

これらの計算に費やした時間を、使用した CPU、GPU 別にまとめた結果を示す。GPU を使った計算には、計算の前処理、後処理に一部 CPU で計算されるが時間的には無視するほど小さいので GPU の計算時間に含め表示した。Table 5 がその結果である。

Table 5 comparison of the time required for the above mass peak profile calculation
unit: second

CPU/GPU	type name	number of the orbiting paths/1 point			
		1082	8192	131072	1048576
CPU	Xeon E5420	274.8	2192.9	35356.7	282388.5
	i7-860	181.2	1455.8	23273.8	185912.7
	i7-2600K	112.2	897.0	14312.1	114516.9
GPU	GTX460	14.2	66.8	990.3	7907.0
	GTX560i	10.5	48.3	770.3	6142.0

この表からわかるように、いずれのイオン数で計算した場合も GPU の計算速度が CPU に比べて一桁ほど上回っている。その速度比は、GTX560i と i7-2600K との比較でいえば、イオン数 1024 の場合で 10.7 倍、イオン数が 8192~1048576 個の場合は 18.6 倍である。ある程度、数が増えると 20 倍近くまで GPU の方が CPU より計算効率が上がるという結果が得られた。

この結果は、ある意味で非常に役に立つ。例えば、四重極分析装置の開発設計にこのようなマスピークのプロファイルのコンピュータシミュレーションを役立てようとした場合に、そのプロファイルはある程度計算イオン数を増やした、統計変動の少ないものでなければ信頼度の高い解析に役立てにくい。そうなれば、CPU の場合は一つマスピークを計算するだけでも、パソコンレベルでは少なくとも半日程度かかってしまい、開発効率が落ちる恐れがある。

もし、GPU が使え、CPU より一ケタでも早く計算できるならば、その分時間短縮でき、開発効率が上がるのが期待できる。特に Fig.7(d)のように 1 点の計算イオン数が 100 万のオーダーである場合、CPU で 11 万 5 千秒近い時間（31 時間）もかかるのでは、いかにも計算効率がよくない。このような場合、GPU を使い、6100 秒（1.7 時間）程度で計算できるのは魅力である。

次に、その計算イオン数が多ければ多いほど変動が少なく滑らかなカーブが期待できることは先に述べたが、そのあたりをもう少し詳細に検討を行う。

Fig.7 のカーブのピーク付近を拡大してみると、Fig.8 が得られる。イオン数が約 13 万の場合（Fig.8(c)）でもイオン数が約 100 万の場合（Fig.8(d)）に比べ多少の変動が目立つ。統計的に $N = 131072$ 場合は、 $1/\sqrt{N} = 0.0027$, すなわち 0.27% の変動が予測されるので、Fig.8(c)の

変動は特に異常な結果ではない。この程度で満足するならば、おそらく計算イオン数は q 値一点あたり、約13万で間に合うであろう。

一方で、プリカーサーピークのような不良の発生原因を突き止めようとする場合などは、ピークプロファイルの裾での話になる。その不良原因を検討しようとするれば、バックグラウンドの正常なプロファイル部分は、変動のきわめて少ない滑らかなものが必要である。

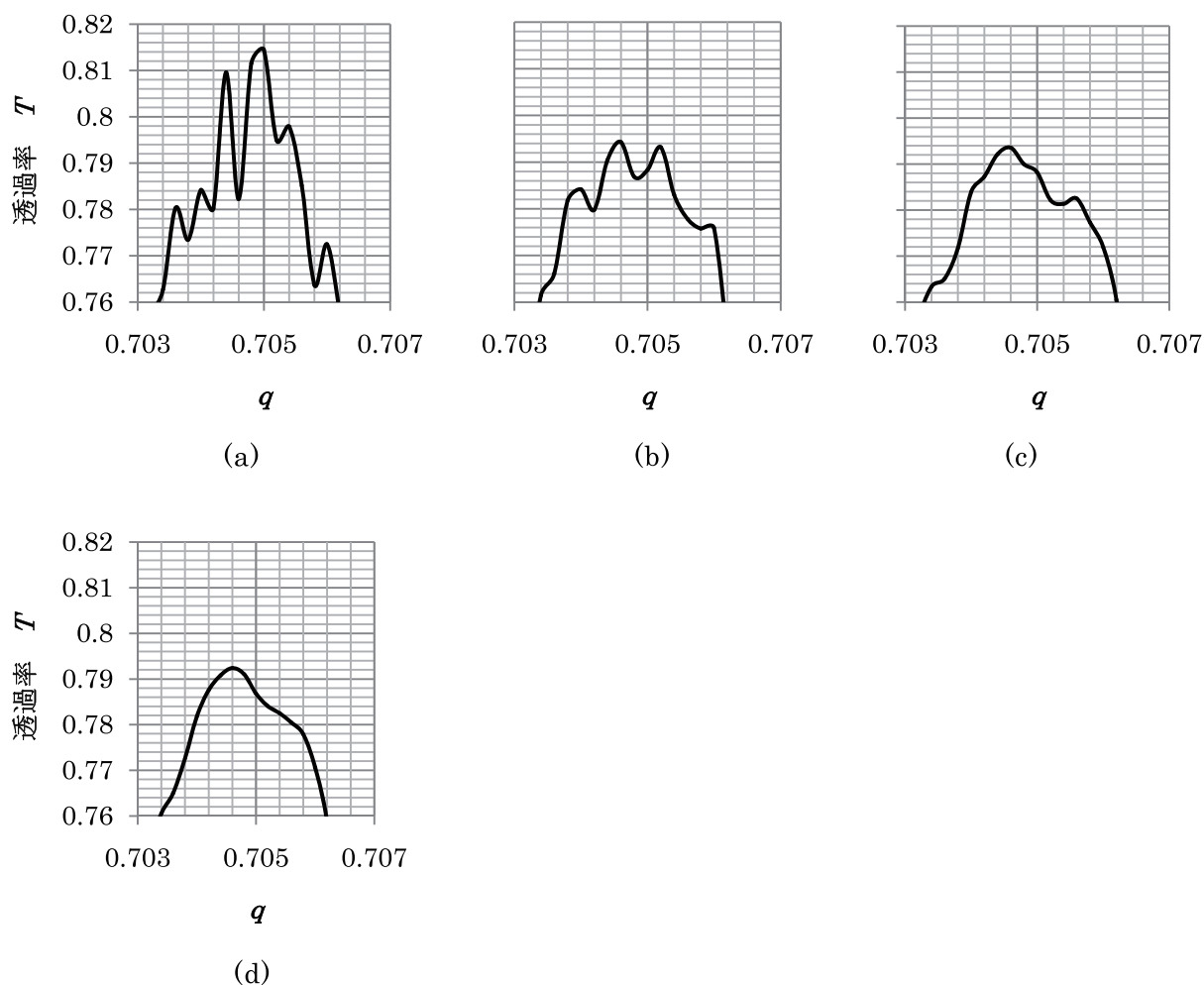


Fig.8 Enlargement of the profiles in Fig.7 near the peak top.

The calculated ion orbit number per a q -point is (a)1024, (b) 8196, (c) 131072 ,and (d) 1048576, respectively.

実際に計算で得られた Fig.7 のカーブの低質量側（低 q 側）の裾の形状を拡大して、互いに比較してみると、Fig.9 のようになる。

この結果をみると、計算軌道数が約13万の場合（Fig.9(c)）でもメインピーク比0.1%の高さ変動に収まっているようにも見える。しかし、計算軌道数が約100万（Fig.9(d)）のものとは比べると、軌道数が約100万の方がカーブの起伏がもっと滑らかなことはいうまでもない。

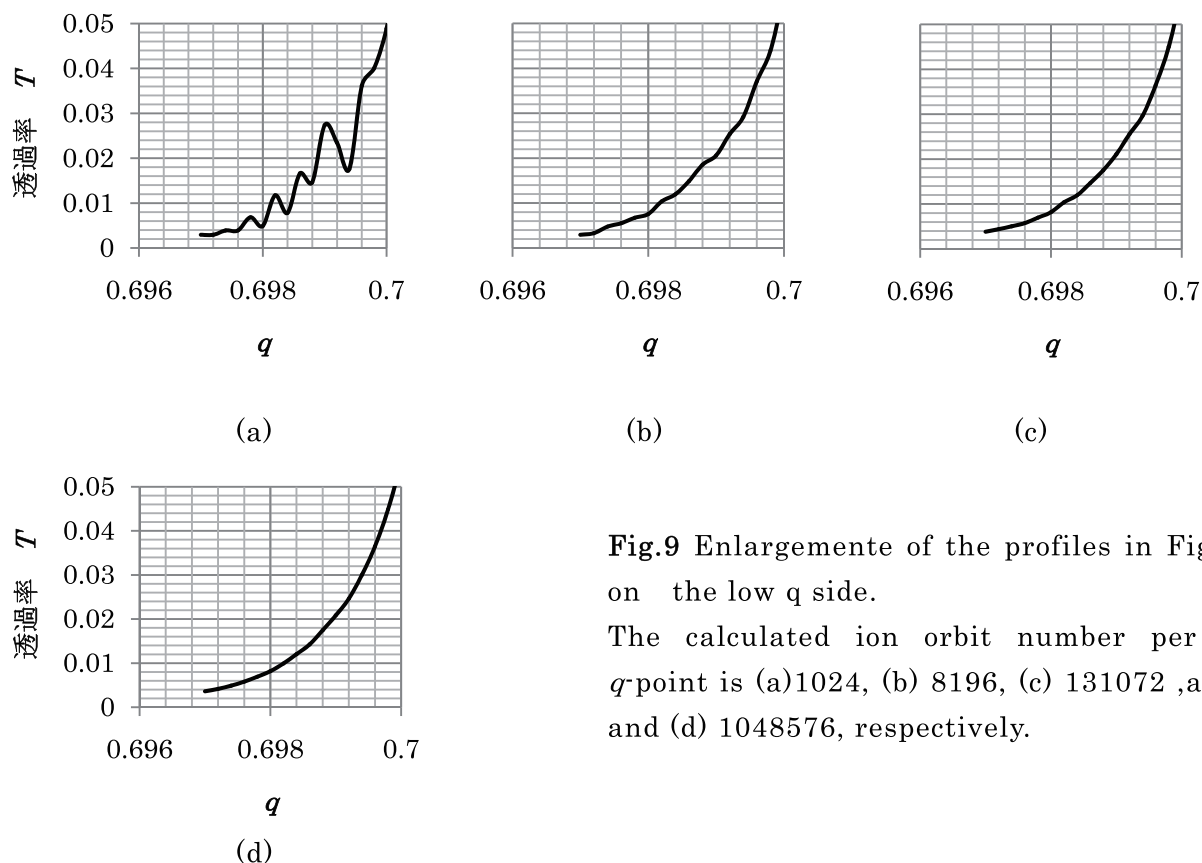


Fig.9 Enlargement of the profiles in Fig.7 on the low q side.

The calculated ion orbit number per a q -point is (a)1024, (b) 8196, (c) 131072 ,and and (d) 1048576, respectively.

以上のことから、マスピークプロファイルの計算は、GPU で並列計算を行えば能率が 1 ケタ向上する。そして、0.1%程度の変動誤差を目途に、プロファイルの 1 点を計算するのに 100 万個のイオン軌道の計算をしたとしても、パソコンでも数時間で全体のプロファイルが計算できることが判明した。

6. まとめ

マスピークプロファイルの計算は、これまでパソコンレベルの計算で精度よく計算しようとすれば非常に時間がかかったが、今回の研究で GPU を使えば 1 ケタ以上加速できることが分かった。その結果、これまでにないイオン数でより精度の高いカーブの計算がパソコンレベルで比較的短時間でできるようになった。本研究の成果をもとに、今後、シミュレーションによるマスフィルター的设计、開発研究に役立てる予定である。

文献

- [1] F.von Busch and W.Paul, Z.Physik **164**,588(1961).
- [2] P.H.Dawson and N.R.Whetten, Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys.,**2**,45(1969).
- [3] P.H.Dawson and N.R.Whetten, Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys.,**3**,1(1969).
- [4] P.H.Dawson and N.R.Whetten, J. Vac. Sci. Tech.,**7**,440(1970).
- [5] 石田秀信、福井工業大学紀要 39 号、312(2009).
- [6] D.J.Douglass and N.V.Konenkov, Rapi. Commun. Mass Spectrom.,**16**,1425(2002).
- [7] D.R.Denison, J. Vac. Sci. Technol.,**8**,266-269(1971).
- [8] K.L.Hunter and B.J.McIntosh, J.Mass Spectrom. Ion Processis,**87**,157(1989).
- [9] J.R.Dormand and P.J.Prince, J. Comp. and Appl. Mathematics,**6**,19-26(1980).

(平成 24 年 3 月 31 日受理)