

Proceedings of the School of Science of Tokai University



Vol. 55, Mar. 2020

東海大学紀要
理学部

東海大学紀要

理学部

Vol. 55, Mar. 2020

目次

Log Fano Pairs on Blow-ups at Special Points in a Product of Projective Spaces	Toru TSUKIOKA	1
Note on the Positron Annihilation Spectroscopy Measurements in Hydrogenated Amorphous Silicon -Their Interpretation in terms of Light-Induced Defects-	Kazuo MORIGAKI and Kosei TAKEDA	7
Web ベース色分析システムの開発	及川義道, 石原良美	13

Proceedings of the School of Science of Tokai University

CONTENTS

Vol. 55, Mar. 2020

Log Fano Pairs on Blow-ups at Special Points in a Product of Projective Spaces	Toru TSUKIOKA	1
Note on the Positron Annihilation Spectroscopy Measurements in Hydrogenated Amorphous Silicon –Their Interpretation in terms of Light-Induced Defects–	Kazuo MORIGAKI and Kosei TAKEDA	7
Development of Web-Based Color Analyzer	Yoshimichi OIKAWA and Yoshimi ISHIHARA	13

Log Fano Pairs on Blow-ups at Special Points in a Product of Projective Spaces

by

Toru TSUKIOKA

*Department of Mathematics, School of Science, Tokai University,
4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa, 259-1292, Japan*

E-mail: tsukioka@tokai-u.jp

(Received on Sept. 24, 2019; accepted on Dec. 9, 2019)

Abstract

The aim of this note is to give explicit log Fano pairs on the blow-ups at special points in the product of a projective space and a projective line. First, we determine the cone of curves and the effective cone of such blow-ups, and we consider divisors generated by prime divisors on extremal rays of the effective cone. Using the result on the cone of curves, we obtain inequalities on the coefficients of such divisors so that the anti-log canonical divisors are ample.

Keywords: Projective space; Blow-up; Log Fano

1 Introduction

In algebraic geometry, it is important to study Fano varieties, i.e. projective varieties whose anti-canonical divisors are ample. From the point of view of the classification theory, we consider not only a projective variety X itself but also pairs with divisors on X . Then the notion of Fano varieties is naturally generalized to log case.

Let X be a smooth projective variety and let Δ be an effective \mathbb{Q} -divisor on X . The pair (X, Δ) is called a *log Fano pair* if the anti-log canonical divisor $-(K_X + \Delta)$ is ample and the divisor Δ satisfies certain conditions (see Section 4 for details). The choice of such divisor (if it exists) is not unique. So, it is interesting to determine which effective \mathbb{Q} -divisors form log Fano pairs on X . This problem is investigated in [1] for the blow-ups at points in projective spaces. Recall that such blow-ups have many interesting properties (see for instance [2] Example 2.2.4). The case of blow-ups at *general* points in products of projective spaces is treated in [3]. In this note, as a continuation of [4], we consider the blow-ups at *special* points in the product of a projective space and a projective line, and give explicit effective \mathbb{Q} -divisors forming log Fano pairs on such blow-ups.

We work over the field of complex numbers.

Theorem 1.1. *Let Y be the product $\mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^1$ with $n \geq 1$. Let $p : Y \rightarrow \mathbb{P}^n$ and $q : Y \rightarrow \mathbb{P}^1$ be the two natural projections. Let $\pi : X \rightarrow Y$ be the simultaneous blow-up at k points lying on a fiber of the projection p . Let E_1, \dots, E_k be the exceptional divisors. Let $H \in |\pi^* p^* \mathcal{O}_{\mathbb{P}^n}(1)|$ and $L \in |\pi^* q^* \mathcal{O}_{\mathbb{P}^1}(1)|$. Let Δ be a \mathbb{Q} -divisor on X linearly equivalent to $aH + bL - \sum_{i=1}^k c_i E_i$ with $a, b, c_1, \dots, c_k \in \mathbb{Q}$. Then, $-(K_X + \Delta)$ is ample if and only if the following inequalities hold.*

$$\begin{cases} kn + b - \sum_{i=1}^k c_i < 2 \\ a - c_i < 1 \text{ and } c_i < n \text{ for any } i \in \{1, \dots, k\}. \end{cases}$$

Remark. Using this theorem, we give explicit log Fano pairs on X in Section 4 (Proposition 4.2 and Corollary 4.3).

2 Preliminaries

We recall terminology concerning divisors and one-cycles on projective varieties. We refer to [2] Chapter 1 for details (see also [4] Section 2).

Let X be a smooth projective variety. An \mathbb{R} -divisor (resp. an \mathbb{R} -one-cycle) on X is a formal finite sum $\sum a_i A_i$ where $a_i \in \mathbb{R}$ and A_i is a prime divisor (resp. an irreducible curve) on X . An \mathbb{R} -divisor is called a \mathbb{Q} -divisor if all coefficients are rational numbers.

The linear equivalence of two \mathbb{R} -divisors A and B is denoted by $A \sim B$. If two \mathbb{R} -divisors (or two \mathbb{R} -one-cycles) A and B are numerically equivalent, we write $A \equiv B$. The numerical class of an \mathbb{R} -divisor (or an \mathbb{R} -one-cycle) A on X is denoted by $[A]$. Let $N^1(X)_{\mathbb{R}}$ (resp. $N_1(X)_{\mathbb{R}}$) be the set of all numerical equivalence classes of \mathbb{R} -divisors (resp. \mathbb{R} -one-cycles) on X . It is known that $N_1(X)_{\mathbb{R}}$ is a finite dimensional real vector space, and its dimension is denoted by $\rho(X)$. Note that $N^1(X)_{\mathbb{R}}$ and $N_1(X)_{\mathbb{R}}$ are dual to each other via the intersection pairing $\Phi : N^1(X)_{\mathbb{R}} \times N_1(X)_{\mathbb{R}} \rightarrow \mathbb{R}$ defined by $\Phi([D], [\Gamma]) = D \cdot \Gamma$.

We put $\mathbb{R}^+ := \{a \in \mathbb{R} \mid a \geq 0\}$. A non-zero \mathbb{R} -divisor (resp. a non-zero \mathbb{R} -one-cycle) $A = \sum a_i A_i$ where A_i is a prime divisor (resp. an irreducible curve) is called *effective* if $a_i \in \mathbb{R}^+$ for any i . The *effective cone* (resp. the *cone of curves*) of X denoted by $\text{Eff}(X)$ (resp. $\text{NE}(X)$) is the set of all numerical classes of effective \mathbb{R} -divisors (resp. effective \mathbb{R} -one-cycles) on X .

Recall that an \mathbb{R} -divisor D on X is called *nef* if $D \cdot C \geq 0$ for any curve $C \subset X$ or equivalently $D \cdot \Gamma \geq 0$ for any $[\Gamma] \in \text{NE}(X)$.

In general, $\text{Eff}(X)$ (resp. $\text{NE}(X)$) is not closed in the real vector space $N^1(X)_{\mathbb{R}}$ (resp. $N_1(X)_{\mathbb{R}}$) with the standard Euclidean topology (see [2] Example 1.5.1). Remark that even if D is not an effective divisor, its numerical class $[D]$ can lie in $\text{Eff}(X)$.

Example. Let $\pi : X \rightarrow \mathbb{P}^n$ ($n \geq 2$) be the blow-up at $y_0 \in \mathbb{P}^n$. Let E be the exceptional divisor. Let $G \subset \mathbb{P}^n$ be a hyperplane such that $y_0 \notin G$ and put $H := \pi^* G$. Let $G_0 \subset \mathbb{P}^n$ be a hyperplane such that $y_0 \in G_0$ and let H_0 be the strict transform of G_0 by π . Then the divisor $H - E$ itself is not effective but $[H - E] = [H_0] \in \text{Eff}(X)$.

For \mathbb{R} -divisors or \mathbb{R} -one-cycles A_1, \dots, A_m , We use the abbreviation:

$$\mathbb{R}^+[A_1, \dots, A_m] := \mathbb{R}^+[A_1] + \dots + \mathbb{R}^+[A_m] = \left\{ \sum_{i=1}^m a_i [A_i] \mid a_i \in \mathbb{R}^+ \right\}.$$

This is a closed convex cone in $N^1(X)_{\mathbb{R}}$ or $N_1(X)_{\mathbb{R}}$.

Lemma 2.1. *Let X be a smooth projective variety. Let D be an \mathbb{R} -divisor on X . Assume that there exist irreducible curves $\Gamma_1, \dots, \Gamma_m$ on X such that $\text{NE}(X) = \mathbb{R}^+[\Gamma_1, \dots, \Gamma_m]$. Then, D is ample if and only if $D \cdot \Gamma_i > 0$ for all $i \in \{1, \dots, m\}$.*

Proof. We have $\overline{\text{NE}}(X) = \text{NE}(X)$ (here $\overline{\text{NE}}(X)$ denotes the closure of $\text{NE}(X)$ in the real vector space $N_1(X)_{\mathbb{R}}$ with the standard Euclidean topology). By [2] Theorem 1.4.29, D is ample if and only if $D \cdot \Gamma > 0$ for any $[\Gamma] \in \text{NE}(X) - \{0\}$. In our situation, this is equivalent to say that $D \cdot \Gamma_i > 0$ for any $i \in \{1, \dots, m\}$. \square

From now on, we use the following notation consistent with [4]. However, in this note we use the symbol g_0 instead of h_0 (see below).

Put $Y := \mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^1$ with $n \geq 1$. Let $p : Y \rightarrow \mathbb{P}^n$ and $q : Y \rightarrow \mathbb{P}^1$ be the two natural projections. Let g_0 be a fiber of $p : Y \rightarrow \mathbb{P}^n$. Let y_1, \dots, y_k be k distinct points on $g_0 \simeq \mathbb{P}^1$. Let G_0 be a member of the linear system $|p^* \mathcal{O}_{\mathbb{P}^n}(1)|$ such that $g_0 \subset G_0$. Let M be a fiber of q such that $y_i \notin M$ for any $i \in \{1, \dots, k\}$. For each $i \in \{1, \dots, k\}$, let M_i be the fiber of q such that $y_i \notin M_i$, and let m_i be a line in $M_i \simeq \mathbb{P}^n$ such that $y_i \in m_i$. If $n = 1$ i.e. $Y = \mathbb{P}^1 \times \mathbb{P}^1$, we have $M_i = m_i \simeq \mathbb{P}^1$.

Let $\pi : X \rightarrow Y$ be the simultaneous blow-up at the points y_1, \dots, y_k . We have $\rho(X) = \rho(Y) + k = 2 + k$. For each $i \in \{1, \dots, k\}$, let E_i be the exceptional divisor over the point y_i , and let e_i be a line in $E_i \simeq \mathbb{P}^n$. Let $H \in |\pi^* p^* \mathcal{O}_{\mathbb{P}^n}(1)|$ and $L \in |\pi^* q^* \mathcal{O}_{\mathbb{P}^1}(1)|$. Let l be a line in $\pi^{-1}(M) \simeq M \simeq \mathbb{P}^n$. Let H_0 and h_0 respectively be the strict transforms of G_0 and g_0 . We have $H \sim H_0 + E_1 + \dots + E_k$. For each $i \in \{1, \dots, k\}$, let L_i and l_i respectively be the strict transforms of M_i and m_i . We have $L \sim L_i + E_i$ and $l \equiv l_i + e_i$. Note that we use the symbol h_0 instead of h'_0 in [4].

We recall the following lemmas.

Lemma 2.2. ([4] Lemma 3.1) *For any $i, j \in \{1, \dots, k\}$, we have*

$$\begin{aligned} H \cdot h_0 &= 0, & H \cdot l &= 1, & H \cdot l_j &= 1, & H \cdot e_j &= 0, \\ L \cdot h_0 &= 1, & L \cdot l &= 0, & L \cdot l_j &= 0, & L \cdot e_j &= 0, \\ E_i \cdot h_0 &= 1, & E_i \cdot l &= 0, & E_i \cdot l_j &= \delta_{ij}, & E_i \cdot e_j &= -\delta_{ij}, \end{aligned}$$

where δ_{ij} is the Kronecker delta.

Lemma 2.3. ([4] Lemma 3.2) *Let r be an integer such that $1 \leq r \leq k$. Assume $1 \leq i_1 < \dots < i_r \leq k$. Then, $H + rL - E_{i_1} - \dots - E_{i_r}$ is nef.*

3 Proof of Theorem

Lemma 3.1. *We have*

$$\text{NE}(X) = \mathbb{R}^+[h_0, l_1, \dots, l_k, e_1, \dots, e_k].$$

Proof. Since $h_0, l_1, \dots, l_k, e_1, \dots, e_k$ are irreducible curves on X , the right hand side is a subset of $\text{NE}(X)$. Let $[\Gamma] \in \text{NE}(X)$. Since H and L are nef, we have $H \cdot \Gamma \geq 0$ and $L \cdot \Gamma \geq 0$. By Lemma 2.2, we see that $h_0, l_1, \dots, l_k, e_1, \dots, e_k$ are numerically independent. Thus, the numerical classes $[h_0], [l], [e_1], \dots, [e_k]$ form a basis of the vector space $N_1(X)_{\mathbb{R}} \simeq \mathbb{R}^{k+2}$. Hence, there exist real numbers a, b, c_1, \dots, c_k such that

$$\Gamma \equiv ah_0 + bl + c_1e_1 + \dots + c_ke_k.$$

By Lemma 2.2, $H \cdot \Gamma = b$ and $L \cdot \Gamma = a$. Hence, $a, b \geq 0$. If there exists $i \in \{1, \dots, k\}$ such that $c_i < 0$,

we consider the decomposition $\{1, \dots, k\} = \{i_1, \dots, i_r\} \cup \{j_1, \dots, j_{k-r}\}$ so that

$$c_{i_1}, \dots, c_{i_r} < 0 \text{ and } c_{j_1}, \dots, c_{j_{k-r}} \geq 0.$$

By Lemma 2.3, $(H + rL - E_{i_1} - \dots - E_{i_r}) \cdot \Gamma \geq 0$. On the other hand, by Lemma 2.2 again, we have

$$\begin{aligned} (H + rL - E_{i_1} - \dots - E_{i_r}) \cdot \Gamma &= b + ra - (a - c_{i_1}) - \dots - (a - c_{i_r}) \\ &= b + c_{i_1} + \dots + c_{i_r}. \end{aligned}$$

Hence, $b + c_{i_1} + \dots + c_{i_r} \geq 0$. Put $I := \{i_1, \dots, i_r\}$ and $J := \{j_1, \dots, j_{k-r}\}$.

Since $e_i \equiv l - l_i$ for any $i \in \{1, \dots, k\}$, we have

$$\begin{aligned} \Gamma &\equiv ah_0 + bl + \sum_{i \in I} c_i e_i + \sum_{j \in J} c_j e_j \\ &\equiv ah_0 + bl + \sum_{i \in I} c_i (l - l_i) + \sum_{j \in J} c_j e_j \\ &= ah_0 + (b + \sum_{i \in I} c_i) l + \sum_{i \in I} (-c_i) l_i + \sum_{j \in J} c_j e_j. \end{aligned}$$

Recall $l \equiv l_1 + e_1$. Therefore, $[\Gamma] \in \mathbb{R}^+ [h_0, l_1, \dots, l_k, e_1, \dots, e_k]$. \square

Now, we prove Theorem 1.1. We have

$$K_Y \sim p^* K_{\mathbb{P}^n} + q^* K_{\mathbb{P}^1} \sim - (n+1)G - 2M,$$

where $G \in |p^* \mathcal{O}_{\mathbb{P}^n}(1)|$ and $M \in |q^* \mathcal{O}_{\mathbb{P}^1}(1)|$. By the canonical bundle formula for the blow-up $\pi : X \rightarrow Y$, we have

$$K_X \sim \pi^* K_Y + n \sum_{i=1}^k E_i \sim - (n+1)H - 2L + n \sum_{i=1}^k E_i.$$

Hence, $-(K_X + \Delta) \sim (n+1-a)H + (2-b)L - \sum_{i=1}^k (n-c_i) E_i$. Using Lemma 2.2, we have

$$\begin{aligned} -(K_X + \Delta) \cdot h_0 &= 0 + (2-b) - \sum_{i=1}^k (n-c_i) = 2-b-kn + \sum_{i=1}^k c_i, \\ -(K_X + \Delta) \cdot l_j &= 1-a+c_j \text{ and } -(K_X + \Delta) \cdot e_j = n-c_j \text{ (} j=1, \dots, k \text{)}. \end{aligned}$$

The proof is completed by Lemma 2.1 and Lemma 3.1.

4 Log Fano pairs

Let X be a smooth projective variety and let $\Delta = \sum d_i D_i$ be a \mathbb{Q} -divisor on X where D_i is a prime divisor for any i . The pair (X, Δ) is called a *log Fano pair* if the reduced divisor $\sum D_i$ has simple normal crossings, $0 \leq d_i < 1$ for any i , and $-(K_X + \Delta)$ is ample. We call X *log Fano* if there exists a \mathbb{Q} -divisor Δ such that (X, Δ) is a log Fano pair. For a precise definition including the case in which X is not smooth, see for example [1] Definition 1.1. Concerning the notion of simple normal crossing divisor, see [2] Definition 4.1.1.

Now, we return to our situation. In order to find effective \mathbb{Q} -divisors forming log Fano pairs, we determine the effective cone.

Proposition 4.1. *We have*

$$\text{Eff}(X) = \mathbb{R}^+ [H_0, L_1, \dots, L_k, E_1, \dots, E_k].$$

Proof. Since $H_0, L_1, \dots, L_k, E_1, \dots, E_k$ are prime divisors on X , the right hand side is a subset of $\text{Eff}(X)$. Let $[D] \in \text{Eff}(X)$. We show that $[D]$ lies in the right hand side. We may assume that D is a prime divisor. Assume $D \neq E_i$ and $D \neq L_i$ for any $i \in \{1, \dots, k\}$. Consider the prime divisor $B := \pi(D) \subset Y = \mathbb{P}^n \times \mathbb{P}^1$. Note that there exist integers $a, b \geq 0$ such that $B \sim aG + bM$ where $G \in |p^* \mathcal{O}_{\mathbb{P}^n}(1)|$ and M

$\in |q^*\mathcal{O}_{\mathbb{P}^1}(1)|$. Put $\mu_i := \text{mult}_{y_i} B$. Then, we have

$$D \sim aH + bL - \mu_1 E_1 - \cdots - \mu_k E_k.$$

Using Lemma 2.2, we have $a - \mu_i = D \cdot l_i \geq 0$ for any $i \in \{1, \dots, k\}$ (note that $D \neq L_i$ implies $D \cdot l_i \geq 0$). Since $H \sim H_0 + E_1 + \cdots + E_k$ and $L \sim L_1 + E_1$, we have

$$D \sim aH_0 + b(L_1 + E_1) + (a - \mu_1)E_1 + \cdots + (a - \mu_k)E_k.$$

Thus,

$$[D] \in \mathbb{R}^+[H_0, L_1, E_1, \dots, E_k] \subset \mathbb{R}^+[H_0, L_1, \dots, L_k, E_1, \dots, E_k]. \quad \square$$

For each $i \in \{1, \dots, k\}$, we have $L_i \cdot l_i = (L - E_i) \cdot l_i = -1$ and $E_i \cdot e_i = -1$. Therefore, if D is a prime divisor such that $D \sim L_i$ (resp. $D \sim E_i$), then $D = L_i$ (resp. $D = E_i$). On the other hand, there are prime divisors different from H_0 and linearly equivalent to H_0 . Consider the point $z_0 := p(g_0) \in \mathbb{P}^n$. Take homogeneous coordinates $(T_0 : T_1 : \cdots : T_n)$ in \mathbb{P}^n so that $z_0 = (1 : 0 : \cdots : 0)$. Let P_{0i} be the hyperplane in \mathbb{P}^n defined by $T_i = 0$ for $i \in \{1, \dots, n\}$. Note that the reduced divisor $\sum_{i=1}^n P_{0i}$ has simple normal crossings and $\bigcap_{i=1}^n P_{0i} = \{z_0\}$. Let G_{0i} be the inverse image $p^{-1}(P_{0i})$ and let H_{0i} be the strict transform by π of G_{0i} . Since $G_{0i} \sim p^*\mathcal{O}_{\mathbb{P}^n}(1)$ and $g_0 \subset G_{0i}$, we have $H_{0i} \sim H_0$ for any $i \in \{1, \dots, n\}$.

By Proposition 4.1, it is natural to consider \mathbb{Q} -divisors in the form:

$$\Delta = \alpha_1 H_{01} + \cdots + \alpha_n H_{0n} + \sum_{i=1}^k (\beta_i L_i + \gamma_i E_i).$$

Proposition 4.2. *The pair (X, Δ) is a log Fano pair if and only if the following inequalities hold.*

$$\begin{cases} 0 \leq \alpha_1, \dots, \alpha_n, \beta_1, \dots, \beta_k, \gamma_1, \dots, \gamma_k < 1, \\ k(n - \alpha) + \sum_{i=1}^k \gamma_i < 2, \\ \gamma_i - \beta_i < 1 \text{ and } \alpha + \beta_i - \gamma_i < n \text{ for any } i \in \{1, \dots, k\}, \end{cases}$$

where $\alpha := \alpha_1 + \cdots + \alpha_n$.

Proof. First, we show that Δ has simple normal crossing support. Let F be any fiber of $q : Y \rightarrow \mathbb{P}^1$. Then the reduced divisor $\sum_{i=1}^n G_{0i} + F$ has simple normal crossings because $\sum_{i=1}^n G_{0i}$ is defined by $\prod_{i=1}^n p^*T_i = 0$ and F is defined by $q^*w = 0$ where w is a local coordinate on \mathbb{P}^1 . It follows that Δ has simple normal crossing support around any point in $X \setminus (E_1 \cup \cdots \cup E_k) \simeq Y \setminus \{y_1, \dots, y_k\}$. Consider the situation around a point in the exceptional divisor E_i . The restrictions $H_{01}|_{E_i}, \dots, H_{0n}|_{E_i}, L_i|_{E_i}$ are hyperplanes in $E_i \simeq \mathbb{P}^n$ (recall $L_j \cap E_i = \emptyset$ for $j \neq i$), and we have

$$(H_{01}|_{E_i}) \cap \cdots \cap (H_{0n}|_{E_i}) \cap (L_i|_{E_i}) = \emptyset.$$

Hence, the sum of these $n + 1$ hyperplanes is defined by the equation $u_1 \cdots u_s = 0$ with $s \leq n$ using local coordinates (u_1, \dots, u_n) in $E_i \simeq \mathbb{P}^n$ (the number s depends on the point around which local coordinates are considered). Take local coordinates (u_1, \dots, u_n, v) on X such that E_i is defined by $v = 0$. Then, we see that Δ has simple normal crossing support around any point in E_i ($i = 1, \dots, n$).

Now, we give the condition on the coefficients of Δ so that $-(K_X + \Delta)$ is ample. We have

$$\alpha_1 H_{01} + \cdots + \alpha_n H_{0n} \sim (\alpha_1 + \cdots + \alpha_n) H_0 = \alpha H_0 \sim \alpha \left(H - \sum_{i=1}^k E_i \right).$$

For any $i \in \{1, \dots, k\}$, we have $L_i \sim L - E_i$. Hence,

$$\Delta \sim \alpha \left(H - \sum_{i=1}^k E_i \right) + \sum_{i=1}^k (\beta_i (L - E_i) + \gamma_i E_i) = \alpha H + \beta L - \sum_{i=1}^k (\alpha + \beta_i - \gamma_i) E_i,$$

where $\beta := \sum_{i=1}^k \beta_i$. Using Theorem 1.1 for $a = \alpha$, $b = \beta$ and $c_i = \alpha + \beta_i - \gamma_i$, we complete the proof. \square

Corollary 4.3. *We set*

$$\Delta = \left(1 - \frac{1}{nk}\right) (H_{01} + \cdots + H_{0n}).$$

Then, (X, Δ) is a log Fano pair. In particular, X is log Fano for any $n \geq 1$ and $k \geq 1$.

Proof. Indeed, for $\alpha_1 = \cdots = \alpha_n = 1 - \frac{1}{nk}$, $\beta_1 = \cdots = \beta_k = 0$ and $\gamma_1 = \cdots = \gamma_k = 0$, the inequalities in Proposition 4.2 are all satisfied. \square

Remark. In the case $n = k = 1$, X is the blow-up at one point in $\mathbb{P}^1 \times \mathbb{P}^1$ which is isomorphic to the del Pezzo surface obtained by blowing up two points in \mathbb{P}^2 .

References

- [1] C. Araujo and A. Massarenti, *Explicit log Fano structures on blow-ups of projective spaces*, Proc. Lond. Math. Soc. **113** (2016) 445-473
- [2] R. Lazarsfeld, "Positivity in Algebraic Geometry I", Ergebnisse der Mathematik und ihrer Grenzgebiete. 3. Folge **48**, Springer-Verlag, 2004
- [3] J. Lesieutre and J. Park, *Log Fano structures and Cox rings of blow-ups of products of projective spaces*, Proc. Amer. Math. Soc. **145** (2017) 4201-4209
- [4] T. Tsukioka, *A Note on the Nef Cones of Blow-ups at Points in a Product of Projective Spaces*, Proc. Sch. Sci. Tokai Univ. **54** (2019) 1-6

Note on the Positron Annihilation Spectroscopy Measurements in Hydrogenated Amorphous Silicon –Their Interpretation in terms of Light-Induced Defects–

by

Kazuo MORIGAKI¹ and Kosei TAKEDA^{*2}

¹*Department of Electrical-System Engineering, Hiroshima Institute of Technology,
Miyake, Saeki-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima, 731-5193, Japan*

Present address: C-305, Wakabadai 2-12, Inagi, Tokyo, 206-0824, Japan

E-mail: k.morigaki@yacht.ocn.ne.jp

²*Department of Physics, School of Science, Tokai University,
Hiratsuka-shi, Kanagawa, 259-1292, Japan*

*Present address: 5-107, Fuchinobe-Honcho 1-22, Chuo-ku,
Sagamihara-shi, Kanagawa, 252-0202, Japan*

**Corresponding author: E-mail: kmtakeda@athena.ocn.ne.jp*

(Received on Sept. 20, 2019; accepted on Dec. 9, 2019)

Abstract

The results of the positron annihilation spectroscopy measurements by Melskens et al. (Phys. Rev. B **91** (2015), 245207) in hydrogenated amorphous silicon are interpreted in terms of our model of light-induced defects, i.e., normal dangling bonds and hydrogen-related dangling bonds. As a model of microvoids, a sphere is presented, whose inner surface is occupied by light-induced defects, and whose size is estimated, using the mutual distance between a normal dangling bond and a hydrogen-related dangling bond.

Keywords: Positron annihilation spectroscopy; Amorphous silicon; Defect.

1 Introduction

Light-induced defect creation processes have been investigated during four decades in hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) [1], but they are still unresolved until now. In this paper, we consider recent positron annihilation spectroscopy (PAS) measurements [2, 3] on the basis of our model of light-induced defect creation processes and nature of light-induced defects in a-Si:H [4–6].

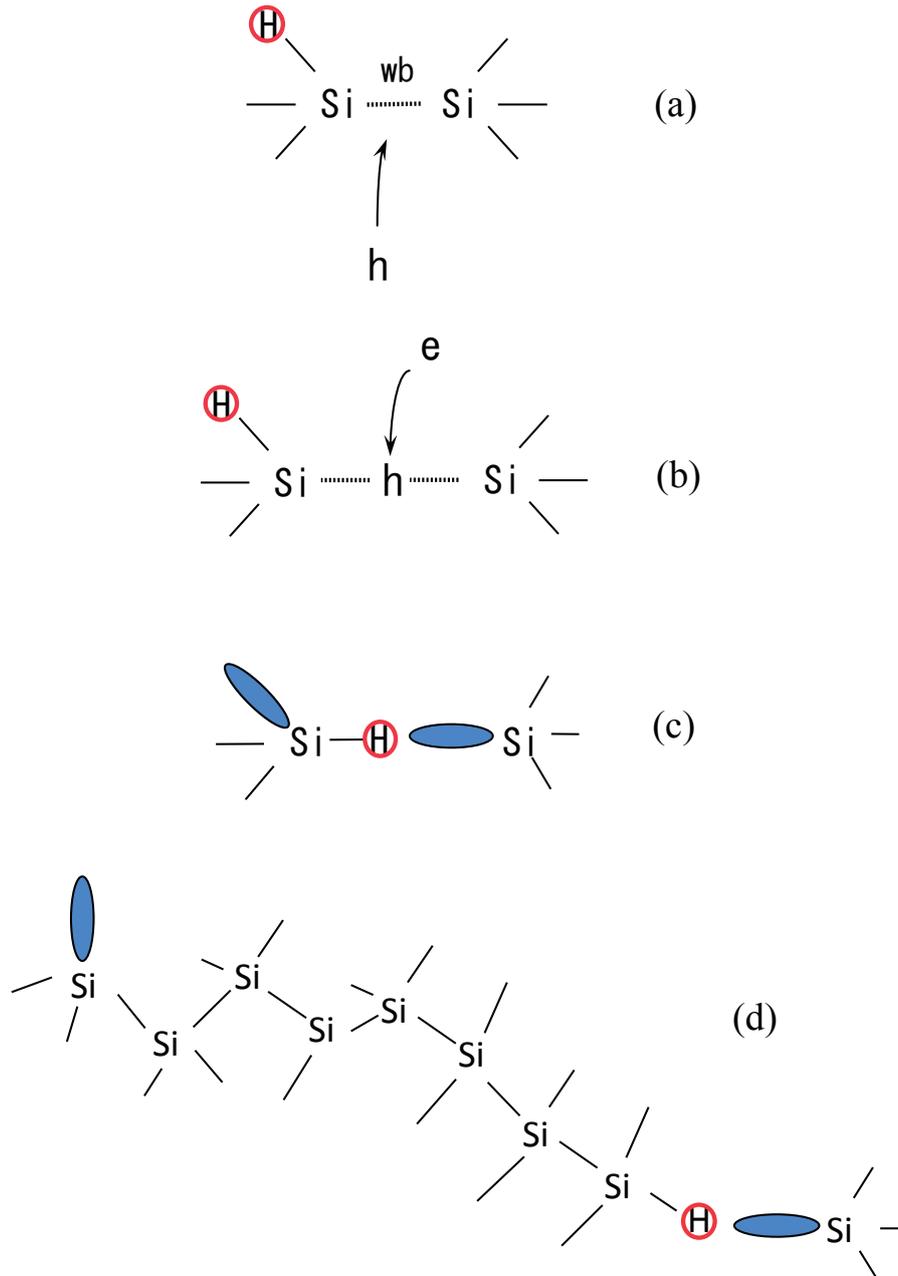


Figure 1: Atomic configurations involved in the formation of two types of dangling bonds, i.e., normal dangling bonds and hydrogen-related dangling bonds, under illumination: (a) self-trapping of a hole in a weak Si-Si bond (wb) adjacent to a Si-H bond, (b) electron-hole recombination at a weak Si-Si bond, (c) switching of a Si-H bond towards the weak Si-Si bond, leaving a dangling bond behind, (d) formation of two separate dangling bonds through hydrogen movement after repeating the processes shown in (a) – (c).

2 Light-Induced Defect Creation Processes

Those light-induced defect creation processes which we have proposed are given below: Under illumination by light with band to band energy, electrons and holes are generated. A hole is self-trapped in a specific weak Si-Si bond that is a weak Si-Si bond adjacent to a Si-H bond (Fig. 1(a)) and

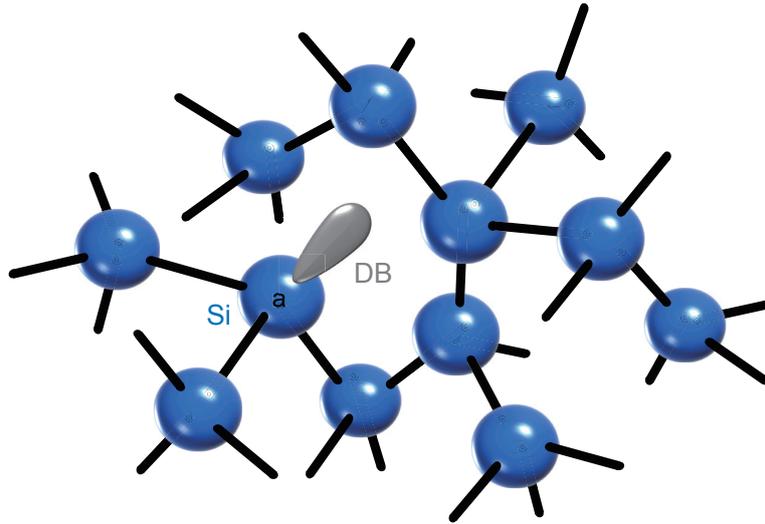


Figure 2(a): Schematic illustration of the normal dangling bond in a-Si:H.

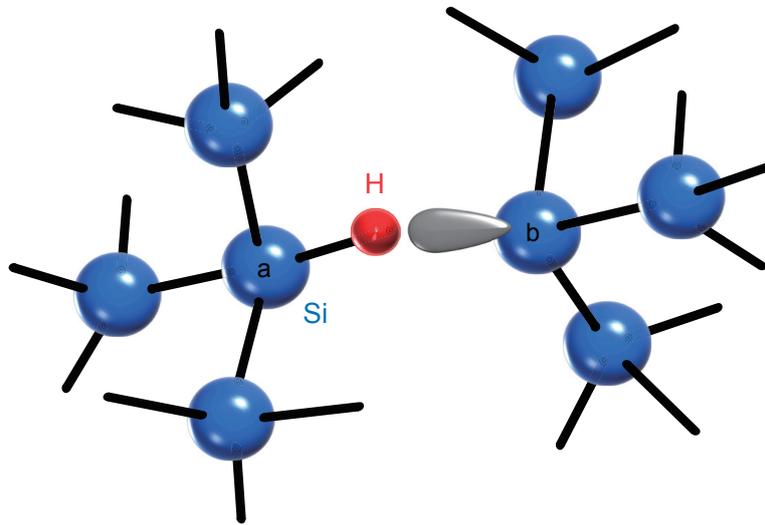


Figure 2(b): Schematic illustration of the hydrogen-related dangling bond in a-Si:H.

then is recombined with an electron most nonradiatively (Fig.1(b)) and eventually the weak bond is broken. Using the recombination energy associated with nonradiative recombination between the electron and the hole, the Si-H bond is switched towards the weak Si-Si bond (Fig. 1(c)). After switching of the Si-H bond (Fig. 1(c)) and breaking of the weak Si-Si bond, the two close dangling bonds created under illumination are separated by movement of hydrogen due to hopping and/or tunneling (Fig. 1(d)) and eventually two separate dangling bonds (Fig. 1(d)), i.e., a normal dangling bond and a hydrogen-related dangling bond are created under illumination, as shown in Fig. 1(d). A couple of a normal dangling bond and a hydrogen-related dangling bond is created in such a way. Some of such two separate dangling bonds become more separate so as to be isolated normal dangling bonds (Fig. 2(a)) and isolated hydrogen-related dangling bonds (Fig. 2(b)), as have been shown by calculations based on the above light-induced creation processes [5]. Detailed accounts on the light-induced defect creation mentioned above have been presented in [4–6].

3 Doppler-Broadening Positron Annihilation Spectroscopy (DB-PAS) Measurements

Melskens et al. [2, 3] have reported the results of the Doppler-broadening positron annihilation spectroscopy (DB-PAS) measurements in a-Si:H. This technique is a powerful means for investigating the size of defects and voids in solids. They discussed the results of DB-PAS measurements along with those of electron-spin echo (ESE) measurements [7]. These measurements were carried out before illumination and after illumination. They prepared a-Si:H films in various conditions, i.e., dilation ratio of hydrogen gas to silane gas R , substrate temperature T_s , gas pressure, reaction power, etc. They have observed that for device-quality films (i.e., dense films $R = 0$, $T_s = 160^\circ\text{C}$), before illumination, the amplitudes of the fast- and slow-decay components of the ESE signal correspond to $N_s = 2.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ for both and, after illumination, to $N_s = 9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for both and the values of $S/S_{\text{c-si}}$ are 1.02 for both before and illumination, where S is called the S parameter defined by the ratio of the top area to the tail area of the electron energy distribution due to the Doppler shift of γ -ray. $S_{\text{c-si}}$ is the S parameter of crystalline silicon. For instance, if a positron is annihilated with an electron at an atomic vacancy, the value of the S parameter becomes high compared to the case without a vacancy, because the probability of positron annihilation with an inner shell electron in the former case decreases compared to the latter case. Thus, the measurement of the S parameter as a function of depth from the surface of the film provides with us information of the existence of vacancies inside the film.

According to their measurement, the defects in the as-deposited state (i.e., before illumination) exist mostly in the large open volume deficiencies, and after illumination (after light-soaking) the fast-decay component may be mostly linked to light-induced defects in isotopically distributed small open volume deficiencies or linked to isotopically distributed defects present in the matrix which surrounds the open volume deficiencies and which is similar to a continuous random network. The slow-decay component largely corresponds to light-induced defects created in large open volume deficiencies.

Melskens et al.'s results [3] obtained for device-quality a-Si:H films are summarized below: (1) After illumination, the value of $S/S_{\text{c-si}}$ does not change compared to before illumination. (2) After illumination, the intensity of the slow- and fast-decay components of the ESE signal increases compared to before illumination. The first result indicates that illumination is nothing to do with the formation of small and large open volume deficiencies. The second result suggests that the density of defects responsible for slow- and fast-decay components increases after illumination.

In our model, the fast-decay component is due to a couple of a normal dangling bond and a hydrogen-related dangling bond, and the slow-decay component is due to isolated normal dangling bonds or isolated hydrogen-related dangling bonds in the matrix [8]. In our model, these dangling bonds exist in the matrix that is a continuous random network. Small and large open volume deficiencies may certainly exist in the matrix, as shown from the DB-PAS measurements, but some broken bonds in their inner surface may be terminated by hydrogen atoms or connected by two broken bonds. This is a great difference in the interpretation between two models, that is, our model and Melskens et al. model [3].

In the following, we consider the microvoid whose inner surface sites are occupied by a couple of a normal dangling bond and a hydrogen-related dangling bond and isolated normal dangling bonds and isolated hydrogen-related dangling bonds. For simplicity, we assume the microvoid to be a sphere

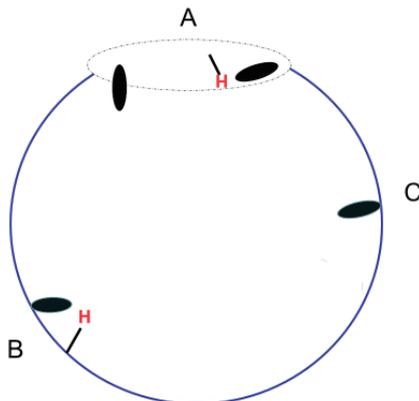


Figure 3: Schematic diagram for the normal dangling bond (n-DB) and the hydrogen-related dangling bond (H-DB) in the inner surface of the sphere. (A) a couple of n-DB and H-DB, (B) H-DB, and (C) n-DB.

such as shown in Fig. 3. The inner surface sites of such a sphere are occupied by a couple of a normal dangling bond and a hydrogen-related dangling bond. The mutual distance between a normal dangling bond and a hydrogen-related dangling bond is 13 \AA [5], which has been derived from the width of the spin-packet of the ESR line due to dangling bonds. From the distance of 13 \AA , the radius of the sphere r is statistically derived by a formula of the mean distance between two sites is equal to be r/π . Putting the distance of 13 \AA into the formula, r is estimated to be 40.8 \AA . The radius of the microvoid has not been estimated from the DB-PAS measurements. The above consideration has been performed on the basis of our model of light-induced defects.

Further, we would like to point out the result of the Monte-Carlo computer simulation in a cubic lattice model [9], in which hydrogen can diffuse from site to site in the cubic lattice site to be 13 \AA . The diffusion time necessary for this distance is obtained by Monte-Carlo computer simulation, from which the light-induced dangling bond density can be obtained to be $3.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ on the basis of our light-induced defect creation model. This value is compared to an observed value of $3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ with a good agreement. This means that the mutual distance of a normal dangling bond and a hydrogen-related dangling bond of 13 \AA is a reasonable value.

4 Discussion

Our model of light-induced defects is based on a couple of two types of dangling bonds, i.e., a normal dangling bond and a hydrogen-related dangling bond. Further, isolated normal dangling bonds and isolated hydrogen-related dangling bonds are also created in the matrix. In this paper, we extend this model to the distribution of light-induced defects over the inner surface of microvoids, as suggested by Fehr et al. [7, 10]. On the other hand, Melskens et al. [3] postulate the existence of open volume deficiencies. Further investigations are necessary for elucidating this issue.

5 Conclusion

In this paper, we interpret reasonably the results of Doppler-broadening positron annihilation

Note on the Positron Annihilation Spectroscopy Measurements in Hydrogenated Amorphous Silicon –Their Interpretation in terms of Light-Induced Defects– spectroscopy measurement in terms of our model of light-induced defect creation processes and of light-induced defects in a-Si:H. Thus, we conclude that the results of the measurement may support our model by extending the distribution of light-induced defects in the matrix to that over the inner surface of microvoids.

References

- [1] K. Morigaki, H. Hikita, and C. Ogihara, “Light-induced defects in semiconductors”, Pan Stanford Pub., Singapore, 2015, Section 3.5.3.
- [2] J. Melskens, A. H. M. Smets, S. W. H. Eijt, H. Schut, E. Brück, and M. Zeman, *The nanostructural analysis of hydrogenated silicon films based on positron annihilation studies*, J. Non-Cryst. Solids **358** (2012), 2015–2018.
- [3] J. Melskens, A. Schnegg, A. Baldansuren, K. Lips, M. P. Plokker, S. W. H. Eijt, H. Schut, M. Fisher, M. Zeman, and A. H. M. Smets, *Structural and electrical properties of metastable defects in hydrogenated amorphous silicon*, Phys. Rev. B **91** (2015), 245207-1–6.
- [4] K. Morigaki, *Microscopic mechanism for the photo-creation of dangling bonds in a-Si:H*, Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988), 163–168.
- [5] K. Morigaki and H. Hikita, *Modeling of light-induced defect creation in hydrogenated amorphous silicon*, Phys. Rev. B **76** (2007), 085201-1–17.
- [6] K. Morigaki, S. Kugler, and K. Shimakawa, “Amorphous Semiconductors, Structural, Optical, and Electronic Properties”, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2017, Section 5.7.3.
- [7] M. Fehr, A. Schnegg, B. Roch, O. Astakhov, F. Finger, R. Bittl, C. Teutloff, and K. Lips, *Metastable defect formation at microvoids identified as a source of light-induced degradation in a-Si:H*, Phys. Rev. Lett. **112** (2014), 066403-1–5.
- [8] K. Morigaki, H. Hikita, and K. Takeda, “*Model of light-Induced Defects in hydrogenated amorphous silicon –electron-spin echo measurements–*”, Proc. Sch. Sci. TOKAI UNIV. **52** (2017), 37–45.
- [9] K. Morigaki and H. Hikita, *Model-simulation of light-induced defect creation in hydrogenated amorphous silicon*, J. Phys. Conf. Series **619** (2015), 012013–012016.
- [10] M. Fehr, A. Schnegg, C. Teutloff, R. Bittl, O. Astakhov, F. Finger, B. Roch, and K. Lips, *Hydrogen distribution in the vicinity of dangling bonds in hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H)*, Phys. Stat. Solidi A **207** (2010), 552–555.

Webベース色分析システムの開発

及川義道^{*1}, 石原良美^{*2}

^{*1}東海大学理学部基礎教育研究室

^{*2}東海大学理学部化学科

〒259-1292 神奈川県平塚市北金目4-1-1

(2019年9月25日受付；2019年12月9日受理)

Development of Web-Based Color Analyzer

by

Yoshimichi OIKAWA^{*1} and Yoshimi ISHIHARA^{*2}

^{*1}*Laboratory of General Education for Science and Technology, School of Science, Tokai University*

^{*2}*Department of Chemistry, School of Science, Tokai University,
4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa, 259-1292, Japan*

*Corresponding author: E-mai; oikawa@tokai.ac.jp

(Received on Sept. 25, 2019; accepted on Dec. 9, 2019)

Abstract

Color change reactions are used in many lecture demonstrations and laboratories. We developed a web-based color analyzer that records and plots these color changes as red, green, and blue color channel brightness value from captured image from PC attached web-camera. This system requires a personal computer (PC) connected with the Internet, a web-camera, and a web browser with Adobe flash player. The average RGB value calculates for a region-of-interest from each image and is stored into the server computer via the Internet. The system was applied to some qualitative and quantitative analysis in the field of chemical education.

Keywords: laboratory tool; chemical education; ICT in education

1 緒言

色の変化を伴う化学実験は、児童・生徒の興味を引くことなどから、化学教育の場でしばしば取り入れられている。授業のみならず、科学のイベントなどでも、色の変化を伴う反応が取り扱われている。この色を伴う変化は、単に児童・生徒の関心を引くのみならず、定量的な分析手法としても用いられる。中学校や高等学校で扱う化学の内容においても、陽イオンと陰イオンの反応を利用した陽イオン分析、指示薬の色変化を利用した酸・塩基滴定、反応物質の色変化自体を利用する酸化還元滴定などが取り上げられている。また、化学クラブなどでは、溶液の色と濃度との関係を利用した比色分析も利用されている。しかし、実際の授業では、教員の演示実験として利用されることはあっても、児童・生徒実験で実施されることは少ない。児童・生徒実験で実験を実施するには、実験に必要なコスト、実験設備の充実などが問題になることも多い。この点を解決するアプローチとして、Webに関連する技術を利用した色分析システムの開発を試みた。Web関連技術を利用するメリットには次のようなものがある。

- 1) PC/タブレットを測定装置として利用でき、家庭や学校で利用することができる。
- 2) 専用のアプリケーションをインストールする必要がある。
- 3) 測定データの共有が可能である。
- 4) 遠隔地のカメラ映像を使用した分析が可能である。

画像情報を定量等の測定に用いる方法は既に報告例がある。例えば、化学教育の分野では、Šafrankoら[1]が、USBカメラで取り込んだ画像から対象物の色を分析し定量操作に利用している。この方法は、USBカメラで得られた動画を静止画として一旦保存し、保存された静止画像の任意の領域を利用者が指定して色情報を取り出すものである。Koenigら[2]も同様に、比色分析において溶液の色をデジタルカメラで撮影し、この画像から溶液の濃度を推定する方法を報告している。また、Ericら[3]のスマートフォンのカメラを利用した同種の手法、菊池ら[4, 5]のデジタルカメラの画像を用いた定量手法についての報告例もある。化学の分野外でも例えば千田ら[6]の水稲群落葉色の評価への応用や、秋本ら[7]の皮膚治療への利用などの報告例もある。しかし、これらの報告例では、デジタルカメラを使用して撮影された静止画像から市販のペイントソフトを用いて色情報を取り出す場合が多く、本システムのような指定した領域を連続して測定可能であり、なおかつ専用解析ソフトのインストールが必要ない、データをネットワーク上で共有できるシステムの報告例は見当たらない。本稿では、開発したシステムおよびその応用例について述べる。

2 Webベース色分析システム

2.1 システム概要

本システムは、Webサーバー上に保存されたAdobe Flashベースの色分析プログラム、データベースサーバーと色分析プログラムとの情報交換を行うためのPHPスクリプト群から構成されている。システム評価には、WebサーバーとしてApache、データベースサーバーとしてMySQLを用いた。ユーザーはAdobe Flash PlayerをインストールしたWebブラウザを用いて、インターネット経由で色分析システムに接続して使用する形式となっている。したがって、専用のアプリケーションソフトウェアを使用するコンピューター（以下PC）にインストールする必要がある。このため、組織で管理するPCでも容易に分析システムを利用することが可能である。また簡易的ではあるが、ユーザー名とパスワードを用いた認証により、保存されたデータを保護する機能も有する。なお、PC内にサーバー環境を構築・起動すれ

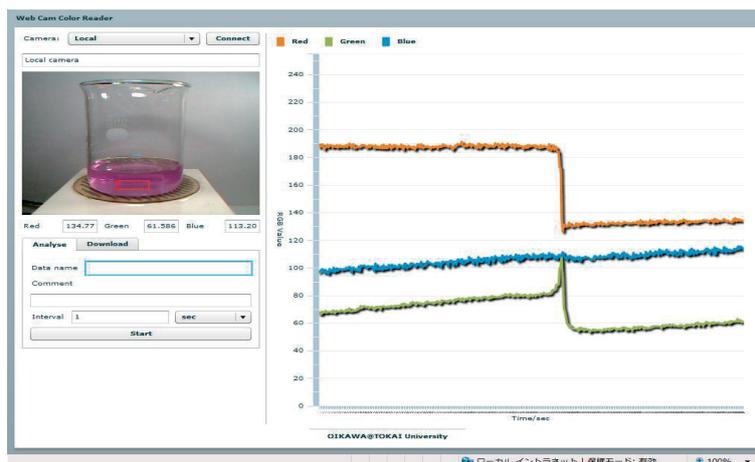


図1 Webブラウザ上に表示された色分析システムのスクリーンショットの一例

ば, PC単体でも本システムを利用することが可能である.

2.2 利用方法

ユーザーは, USBカメラを接続したPCを用いて, Webブラウザ経由にて本システムに接続する. PCにあらかじめ内蔵されているカメラでも利用可能であるが, 操作性等を考慮すると外部に接続するタイプが推奨される.

色分析システムに接続すると, ユーザー認証の後, 図1のような画面が表示される. この画面にて各種の設定を行う. 設定項目には次のようなものがある.

1) 測定に使用するカメラ

本体に接続されているカメラもしくはライブ配信システムに接続されているカメラを選択する. 本システムとは別に, Webカメラの映像をライブ配信するシステムも提供しており, このシステムと組み合わせることで, 遠隔協働学習的な利用も可能である.

2) 分析領域

USBカメラから送信される動画を見ながら, 画面上で分析対象範囲を選択, 指定する.

3) ホワイトバランスの指定 (オプション項目)

画面上の白色領域を指定することで, ホワイトバランスを取りながら測定できる.

4) 撮影間隔

秒・分・時・週・月を単位として, 任意の間隔を指定する.

5) 保存ファイル名

測定データを出力・保存するためのファイル名を指定する.

これら各種設定を行なった後, 測定開始を指示することで, 指定された間隔でデータを取得し, サーバーに保存する. 保存されたファイルはCSV形式の情報として任意にサーバーからダウンロードするこ

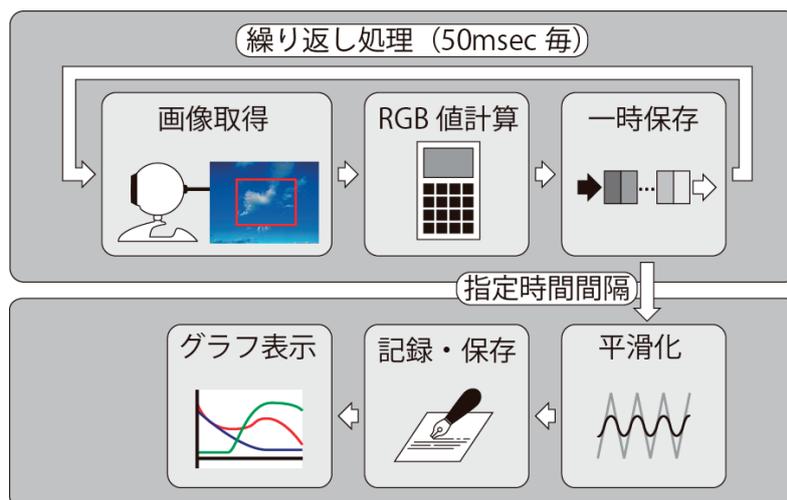


図2 画像データ処理方法の概略図

とができる。

2.3 データ処理

USBカメラを撮影用のデバイスとして使用する場合、蛍光灯の影響による画像のチラツキ、受像素子の熱特性による画像の揺らぎなどを考慮する必要がある。このため、1度の撮影情報を元に画像解析を行なった場合、測定結果に大きな誤差を生じる可能性が高い。そこで、本色分析システムでは、このような画像の揺らぎに伴う色測定の誤差を低減させるため、予備試験の結果をもとに図2に示したような処理方法を採用した。すなわち、まず、USBカメラから出力される動画像を50msec毎に静止画として切り出し、指定された範囲の各画素のRGB値の平均値を求めて、バッファーに一時保存する。次に指定された測定時刻とその前後10個のバッファ内データの平均値を求めて測定値とし、その測定値をサーバー内のデータベースに保存すると同時に、グラフとして画面上に表示する。この操作を繰り返すことで色の変化を経時的に記録する。

2.4 PCとUSBカメラ

図3はシステム評価時に使用したPCおよびUSBカメラの例を示したものである。オペレーティングシステムが認識可能なUSBカメラであれば、形式に関する制約は特にならない。例えば図3の例では、USBカメラとしてマイクロスコープ型のカメラを使用している。マイクロスコープ型のカメラは、先端のカメラ周囲にLEDの照明が設置されており、短焦点かつ対象物を拡大表示できる。このため、対象物にカメラを接触させて撮影することが可能となり、環境光の影響を低減させることができる。また、赤外線撮影が可能なカメラや可視光を遮断するフィルターを使用することにより紫外線領域を測定するなど、可視光領域以外の測定を簡便に行える点も、本システムの利用利点である。

測定に使用するPCに関しては、Adobe Flashを利用可能なブラウザが使用できるものであれば特に制約を受けない。逆に一部のOSが搭載されているタブレットPCでは、Adobe Flashが使用できないものもあり、使用が制限される。

近年のノートタイプやタブレットタイプのPCには、テレコミュニケーション用にカメラを搭載しているものが多い。本システムでは、このカメラにもアクセス可能な仕様になっているが、測定の自由度を考慮して、システムの評価ではUSB端子に接続するカメラを使用した。



図3 色分析システムを利用するための環境例

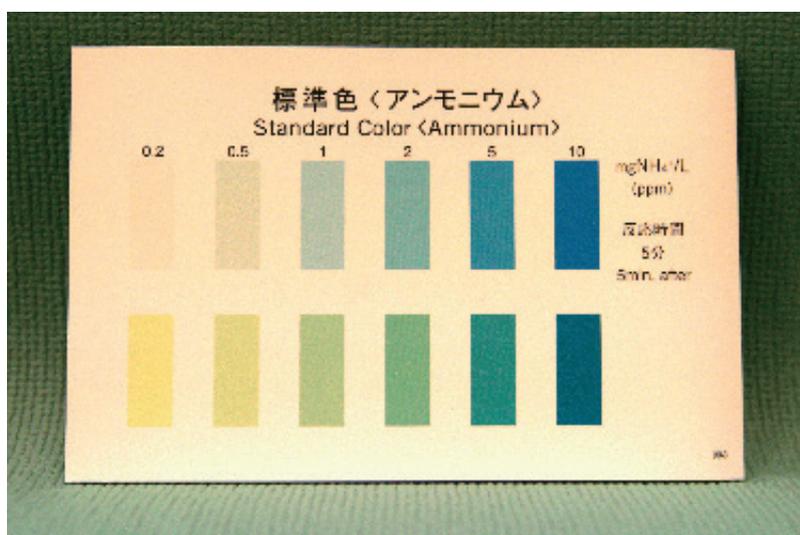


図4 アンモニア/アンモニウム態窒素の標準色

3 システム評価

開発した色分析システムの評価を目的として、パックテスト標準色の色測定と濃度予測、比色分析への適用、指示薬を用いた酸・塩基滴定への適用を試みた。いずれの実験テーマも、学校教育で取り入れられることが多いテーマである。

3.1 パックテスト標準色の色測定と濃度推定

パックテストとは、水質検査時に使用されるさまざまな化学種の検出、濃度測定を行うための簡便な手法である。特定の化学種に反応する発色剤があらかじめ封入されたプラスチック製のチューブ内に検水を導入し、標準色の色見本と発色した溶液の色との比較により、検水中の化学種の濃度を知ることができる。本システム評価では、標準色の色見本を、開発した色分析システムで測定し、測定値から濃度の推定が可能かを試みた。

図4は評価試験で用いたアンモニウムを測定するためのパックテストの標準色の写真画像である。評

表1 溶液の濃度とRGB値の重相関解析結果

対象	相関係数	有意水準
アンモニウム標準色	0.95	<0.05
硝酸標準色	0.99	<0.01

表2 銅 (II) イオンを含む標準溶液の濃度と色測定値

銅 (II) イオンの濃度 (mg/ml)	測定値		
	Red値	Green値	Blue値
0.040	147.9	153.1	152.4
	(S.D. 1.38)	(S.D. 1.38)	(S.D. 1.25)
0.080	147.1	155.2	156.1
	(S.D. 0.336)	(S.D. 0.401)	(S.D. 0.368)
0.20	129.7	146.1	159.8
	(S.D. 0.179)	(S.D. 0.260)	(S.D. 0.412)
0.40	92.6	123.9	167.8
	(S.D. 0.188)	(S.D. 0.147)	(S.D. 0.500)
0.80	52.0	92.2	191.7
	(S.D. 0.127)	(S.D. 0.173)	(S.D. 0.448)

価は、PCにマイクロスコープ型USBカメラを接続した後、それぞれの標準色を8回測定し、RGB各値を平均値として求めた。マイクロスコープ型のカメラではレンズ周辺にLED照明が取り付けられているため、特に環境光については配慮をせず、蛍光灯下で測定を行なった。

表1は、アンモニウム標準色および硝酸標準色を前述の方法で色情報を分析し、濃度を目的変数、各色のRGB値を説明変数として重相関解析を行なった結果を示したものである。アンモニウム標準色では相関係数が0.95、硝酸標準色では0.99となり、本システムを用いた測定で、色情報から濃度の推定が可能であることが示された。次に、実際にパックテスト用のチューブに各種濃度の試料を導入して反応させ、チューブにマイクロスコープ型のUSBカメラの先端を押し付けて測定を行なった。その結果、光の乱反射により画像が白飛びする、スコープの幅よりもパックの幅が狭いなど、チューブの材質や形状によっては測定に不具合が生じる場合があり、実際の実験への応用には測定方法の検討が必要であることが示された。

3.2 アンミン錯体の呈色を利用した銅 (II) イオンの定量

銅 (II) イオンにアンモニアを作用させるとアンミン錯体を形成し青色を呈する。この反応を利用した溶液中の銅 (II) イオンの定量は、容量分析の基礎として学生実験にも利用される。ベールの法則によれば、光の吸収量と溶液中の化学種の濃度は比例関係にあり、着色している溶液であれば、その色の濃さにより化学種の濃度を求めることができる。したがって、比色分析は本測定システムを適用しやすい実験と考え以下の評価試験を試みた。まず、2mg/mlに調製された標準溶液から、それぞれ1ml, 2ml, 5ml, 10ml, 20mlを、メスピペットを用いて50mlのメスフラスコに量り取り、これに

表3 標準溶液の濃度とRGB値の重相関解析結果

相関係数	有意水準
1.00	<0.05

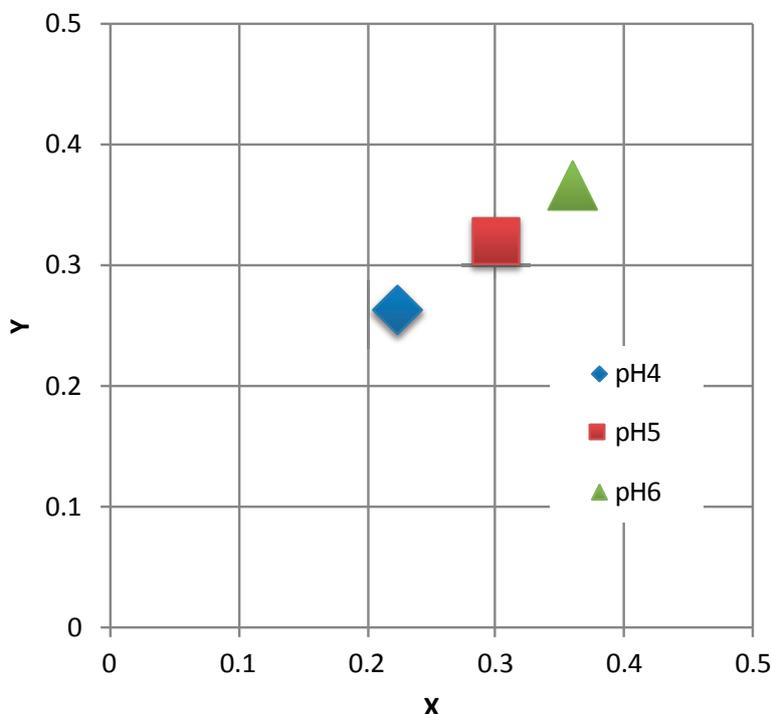


図5 メチルレッドのpH別色情報のCIE 1931平面XY値

6mol/Lのアンモニア水各20mlずつを加えた後、各メスフラスコの標線まで蒸留水を加えて標準溶液を調製した。次に調製した各標準溶液を、光路長1cmのプラスチック製ディスポセルに入れ、ディスポセルの背後に白色紙を置いて背景を覆い隠した状態で、マイクロSCOPE型USBカメラを用いて本システムにより色測定を行なった。その結果を表2に示した。表中のRGB値は8回の測定の平均値である。

この値をもとに、目的変数を濃度、説明変数を各RGB値として重回帰分析を行なったところ、表3に示した通り、回帰直線の相関係数は有意水準5%未満で1.00となり、高い確率で測定されたRGB値から濃度の推定が可能であることが示された。

最後に、重回帰分析で得られた回帰直線を検量線と捉え、0.284mg/mlに調製した試料を濃度未知の試料と見立てて、標準溶液と同様の条件で測定した。得られたRGB値と回帰直線から濃度を求めたところ、0.284mg/mlとなった。

3.3 酸・塩基滴定への応用

酸・塩基滴定も容量分析の基礎として学生実験でしばしば利用される。単純に指示薬の色変化によって終点を決定し濃度を求める実験、溶液のpHを随時測定し、その変化から終点を決定する実験など、さまざまな実験が行われる。色の変化で終点を決定する場合、初学者にとってはどの段階で色が変わったのかを見極めることが困難な場合がある。例えば指示薬としてメチルレッドを用いた場合、メチルレッドはpH4.2からpH6.2の領域で赤色から黄色に色が変わるが、初学者には色調変化の識別が難しい。図5は、pH4、pH5、pH6の緩衝溶液にメチルレッドを滴下し、その色を本システムで測定したRGB値をCIE1931色相平面に変換してプロットした図である。この結果から、本システムの測定値により、メチ



図6 酸・塩基滴定実験の様子

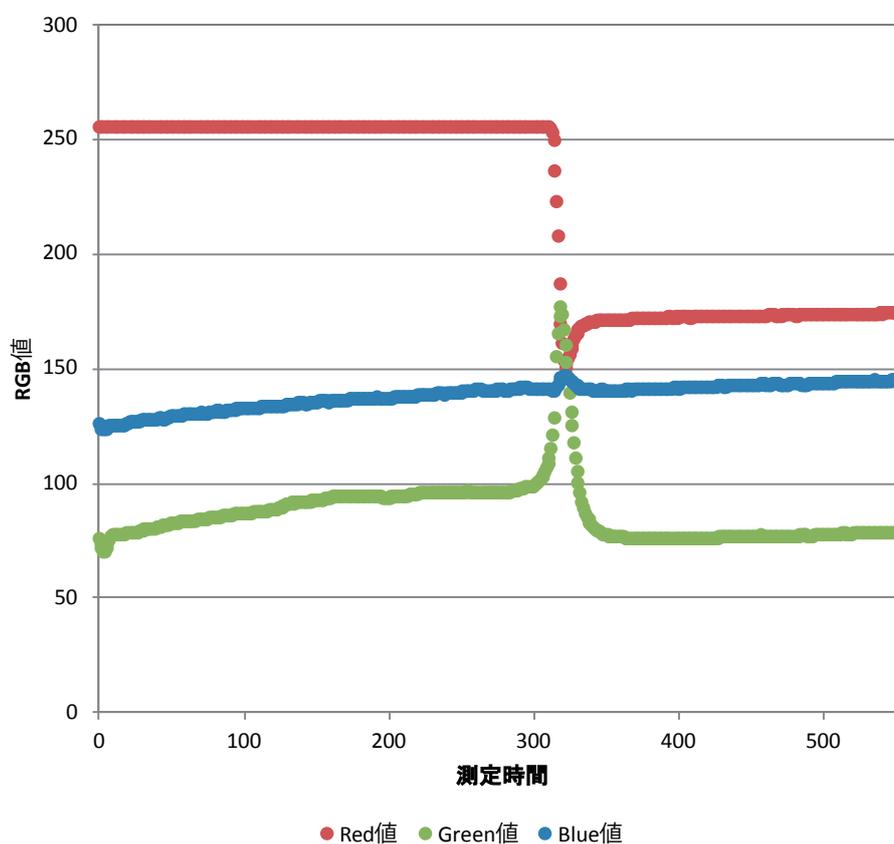


図7 希塩酸に水酸化ナトリウム水溶液を滴下した時の溶液色のRGB値の変化

ルレッドによる溶液の色調から、その溶液のpHの予測が可能であることがわかる。なお、この測定ではCIE 1931平面のX値とpH、CIE1931平面のY値とpHにはともに相関係数が0.99となった。

図6は、フェノールフタレインを指示薬として用い、希塩酸に水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながら酸・塩基滴定を行なっている様子を示したものである。

実験は、0.1mol/Lに調製した希塩酸10mlをホールピペットでビーカーに量り取り、これに蒸留水を加えて100mlとした後、フェノールフタレインを滴瓶から2滴加えた。その後、スターラーで溶液を攪拌

しながら, 0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液をビュレットで滴下し, その変化をクリップで固定できるUSBカメラにて背景を白い紙で覆い隠した状態で溶液の色を経時的に測定した. また13Wの蛍光灯によりカメラ側から補助光を照射した.

図7は, その時の測定結果の一例を示したものである. 横軸は測定時間, 縦軸はRGB値, 赤線がRed値, 緑線がGreen値, 青線がBlue値をそれぞれ表している. この実験では, 終点付近で大きなpH変化が起これ, それに伴って溶液の色が無色から赤紫色に変化する. 色測定の結果においても, 終点付近の色変化の様子が捕らえられており, 緑線がピークを示している部分が終点に相当する. この測定では, 環境光の変化が測定に大きな影響を与えるものの, 背景色の設定, 補助光の方向, 溶液に白色のポスターカラーをわずかに懸濁させるなどの工夫をすることで, 影響を低減させることが可能であった.

4 まとめ

学びを支援する方法の一つとして, Webサーバー上のアプリケーションを利用する, また, データをWebサーバー上に保存して共有できる色分析システムを開発した. 本システムによる測定結果が, 実験へ応用が可能であるかを評価するため, 本システムを色見本, 比色分析, 酸・塩基滴定の実験に適用した. その結果, いずれも本システムの測定結果が実際の実験にも適用可能であるとする結果が得られた. 本システムは接続するカメラの種類や解析方法を適宜選択することによりさまざまな測定に応用可能であり, 児童・生徒・学生の学びを支援するツールとして期待できる. また, 本システムはWebに関する技術の応用により, 遠隔地のPCに接続されたライブ配信中のカメラの映像を利用できる, 測定データをネットワーク上で共有できるといった特徴を持っている. このことにより, 例えば, 測定に危険が伴い児童・生徒が容易に近づくことができないような場所における測定も, 専門家の補助により実現することが可能である. また, 複数の学校のライブ配信カメラを共有することで, 広域の同時測定も実施することができる. さらに本システムは測定データをネットワーク上で保持・共有することができることから, 過去のデータや他者のデータとの比較・照合などをより簡便に実施することができる. 本システムを用いたこのような学習は, 児童・生徒の興味や関心をより引き出すとともに, より多くの児童・生徒に多様かつ深い学びを提供できる可能性がある.

参考文献

- [1] Silvija Šafranko, Pavo Živković, Anamarija Stanković, Martina Medvidović-Kosanović, Aleksandar Széchenyi, and Stela Jokić, *Designing ColorX, Image Processing Software for Colorimetric Determination of Concentration, To Facilitate Students' Investigation of Analytical Chemistry Concepts Using Digital Imaging Technology*, Journal of Chemical Education 96 (9) (2019), 1928-1937.
- [2] Koenig, M. H., Yi, E. P., Sandridge, M. J., Mathew, A. S., & Demas, J. N., "Open-Box" Approach to Measuring Fluorescence Quenching Using an iPad Screen and Digital SLR Camera, Journal of Chemical Education 92(2) (2014), 310-316.
- [3] Kehoe, Eric, and R. Lee Penn. *Introducing colorimetric analysis with camera phones and digital cameras: an activity for high school or general chemistry*, Journal of Chemical Education 90(9) (2013), 1191-1195.
- [4] 菊地洋一, "デジタルカメラを検出器に用いた微量鉄の高感度分析法の開発" 日本理科教育学会理科教育学研究 52.3 (2012): 191-199.
- [5] 菊地洋一, 田沼雄太朗, and 井上祥史, "デジタルカメラを用いる河川水中の陰イオン界面活性剤の簡易イオン対抽出比色分析", 分析化学 60.9 (2011): 743-747.
- [6] 千田野風生, et al. "デジタルカメラを利用した水稻群落葉色の評価法.", 日本作物学会紀事 84.4 (2015): 432-438.
- [7] 秋本眞喜雄, 陳愈, 宮崎道雄, 山下豊信, 宮川道夫, & 畑三恵子, "画像による皮膚色測定装置の

Webベース色分析システムの開発

皮膚科治療への応用”, 電気学会論文誌 C (電子・情報・システム部門誌), 127(10) (2007), 1749-1755.

編集委員長 石原 良美	CHIEF EDITOR Yoshimi ISHIHARA
編集委員 桐木 紳 岩尾 慎介 松井 泰子 藤城 武彦 遠藤 雅守 藤尾 克彦 小玉 修嗣 尾崎 浩司	EDITORS Shin KIRIKI Shinsuke IWAO Yasuko MATSUI Takehiko FUJISHIRO Masamori ENDO Katsuhiko FUJIO Shuji KODAMA Hiroshi OZAKI
幹事 松本 哲志	SECRETARY Satoshi MATSUMOTO

Proceedings of the School of Science of Tokai University

第 55 卷

2020 年 3 月 20 日 発行

編集兼発行者 東海大学理学部
神奈川県平塚市北金目 4-1-1
4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa-ken, Japan

発行所 東海大学出版部
神奈川県平塚市北金目 4-1-1
電話 0463(58)7811 (代)

印刷 港北出版印刷(株)
