

# Proceedings of the School of Science of Tokai University



Vol. 56, Mar. 2021

東海大学紀要  
理学部

# 東海大学紀要

## 理学部

Vol. 56, Mar. 2021

---

### 目次

Long-term observation of PM <sub>2.5</sub> and water-soluble inorganic ions at central Tokyo, Japan ..... Katsuya YAMAUCHI, Xu SUN, Koki SOHARA, Akihiro TAKEMASA, Kentaro KANEYOSHI, Yoshika SEKINE .....	1
オッカムの剃刀的ニュートリノと未発見ヒッグス粒子およびダークエネルギー ..... 生地雅人, ゴ杰毅 (Wu Jieyi), 北林照幸 .....	10
新しい高圧力下誘電分光測定用電極の開発 ..... 佐々木海渡, 鈴木芳治 .....	20
広帯域誘電分光法による氷結したウシ血清アルブミン水溶液の氷の分子運動 ..... 塚原達也, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木 .....	28

# Proceedings of the School of Science of Tokai University

CONTENTS

---

**Vol. 56, Mar. 2021**

---

- Long-term observation of PM<sub>2.5</sub> and water-soluble inorganic ions at central Tokyo, Japan  
..... Katsuya YAMAUCHI, Xu SUN, Koki SOHARA, Akihiro TAKEMASA,  
Kentaro KANEYOSHI, Yoshika SEKINE ..... 1
- Occam's razor for neutrinos, extra Higgs bosons and Dark energy  
..... Masahito OCHI, Ketugi GO (Jieyi WU), Teruyuki KITABAYASHI ..... 10
- Development of New Electrodes for Dielectric Spectroscopy Under High Pressure  
..... Kaito SASAKI, Yoshiharu SUZUKI ..... 20
- Dynamics of Ice in Frozen Bovine Serum Albumin-Water Mixtures Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy  
..... Tatsuya TSUKAHARA, Kaito SASAKI, Rio KITA, Naoki SHINYASHIKI ..... 28

# Long-term observation of PM<sub>2.5</sub> and water-soluble inorganic ions at central Tokyo, Japan

by

Katsuya YAMAUCHI<sup>1</sup>, Xu SUN<sup>2</sup>, Koki SOHARA<sup>2</sup>, Akihiro TAKEMASA<sup>3</sup>,  
Kentaro KANEYOSHI<sup>3</sup> and Yoshika SEKINE\*<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Tokai University*

*4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan*

<sup>2</sup>*Graduate School of Earth and Environmental Sciences, Tokai University, Kanagawa, Japan*

*4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan*

<sup>3</sup>*Tokai University Bosei Senior High School*

*2-10-1 Tomigaya, Shibuya, Tokyo, 151-0063 Japan*

<sup>4</sup>*Department of Chemistry, School of Science, Tokai University, Kanagawa, Japan*

*4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan*

\*Corresponding author: E-mail: sekine@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(Received on Aug. 26, 2020; accepted on Dec. 7, 2020)

## Abstract

Long-term exposure to fine particulate matter, PM<sub>2.5</sub> has been inviting considerable attentions in relation to adverse health effects. In this study, PM<sub>2.5</sub> samples were collected at Shibuya, Tokyo, Japan from July 2013 to Nov 2019 and atmospheric concentrations were determined for PM<sub>2.5</sub> and its water-soluble inorganic ions. This paper aimed to characterize seasonal and yearly variations of atmospheric concentrations of PM<sub>2.5</sub> and water-soluble inorganic ions using the seven-year result. The analytical results showed the concentration of PM<sub>2.5</sub> ranged from 2.4 to 39  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , with an arithmetic mean of  $12 \pm 5.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $n = 132$ ) and higher in spring and winter. No apparent increasing or decreasing tendency was found for the annual variation of PM<sub>2.5</sub> level. The variation of PM<sub>2.5</sub> was mostly determined by the content of ammonium sulfate because of significant correlation with concentrations of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . However, slight decreasing tendency was found in  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration for 7 years. Meanwhile,  $\text{Na}^+$  concentration showed significant increase with time. These findings suggest potential changes in the quality of PM<sub>2.5</sub> at the sampling site.

Keywords: PM<sub>2.5</sub>, water-soluble inorganic ions, sea-salt, Tokyo

## 1 Introduction

Air pollution owing to particulate matter is known to cause adverse health effects, visibility im-

Katsuya YAMAUCHI, Xu SUN, Koki SOHARA, Akihiro TAKEMASA, Kentaro KANEYOSHI and Yoshika SEKINE pairment, and global climate change [1]. Of particular interest is fine particulate matter ( $\text{PM}_{2.5}$ ) with a size of  $2.5\ \mu\text{m}$  or less, because increased mortality by pulmonary and/or cardiovascular diseases due to long-term exposure to  $\text{PM}_{2.5}$  has been documented in a number of previous epidemiological studies [2, 3]. Additionally, the evidence was provided by recent studies [4] on linear and non-threshold relationship between long-term exposure to  $\text{PM}_{2.5}$  and all-cause/cause-specific mortality.  $\text{PM}_{2.5}$  is a mixture of various particles emitted and/or generated from natural and anthropogenic sources, and hence appearance of adverse health effects may depend on the chemical composition of  $\text{PM}_{2.5}$  at a site of interest. Therefore, understanding chemical composition of  $\text{PM}_{2.5}$  is necessary for preventing from health outcomes caused by exposure to  $\text{PM}_{2.5}$  and pollution control.

Meanwhile, environmental education plays an important role in developing a common understanding of the fundamental value of the environment [5], and awareness is one of the first steps toward improving air quality [6]. Authors of this study have initiated joint observation of  $\text{PM}_{2.5}$  at Shibuya, Tokyo, Japan since July 2013 aiming to cultivate environmental awareness of high-school students and grasp the status of  $\text{PM}_{2.5}$  in Tokyo metropolitan area by means of science. Among the chemical components in  $\text{PM}_{2.5}$ , we have focused on water-soluble inorganic ions. They are known to account for majority of the mass of  $\text{PM}_{2.5}$  [7, 8] and the major ions such as sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) and ammonium ion ( $\text{NH}_4^+$ ) have effects on the hygroscopic nature and acidity of aerosol [7]. Besides, they can be analyzed by ion chromatography (IC) after extraction with water. The IC is suitable for educating high school students in science course because the chromatography is a principle technology in analytical chemistry.

The first two-year result of this study was previously published [9], suggesting the long-range transport of urban aerosols and soil-derived particles when air masses came from Asian continent. However, the air pollution mechanism of the city was not fully evaluated due to a limitation in the number of  $\text{PM}_{2.5}$  samples. In this paper, we aimed to characterize seasonal and yearly variations of  $\text{PM}_{2.5}$  in relation to those of water-soluble inorganic ions collected at Shibuya using the seven-year result from July 2013 to Nov 2019, in order to better understand the air pollution mechanisms of the city.

## 2 Methods

### 2.1 Sampling site

Figure 1 shows the geographical location of Shibuya, Tokyo, Japan. Routine sampling of  $\text{PM}_{2.5}$  was conducted at the open-air space in the campus of Tokai University Bosei Senior High School located in Shibuya ward. Shibuya is one of the biggest cities in central Tokyo, having a population density of 15,656 people per  $\text{km}^2$ , and is known as a major commercial and business center of Japan. The sampling site of this study is located in cultural and residential area of the city.

### 2.2 Collection of $\text{PM}_{2.5}$ samples

As shown in Figure 2,  $\text{PM}_{2.5}$  was collected on a quartz fiber filter (QMA 47 mm $\phi$ , Whatman) at a flow rate of 16.7 L/min for 7 days by  $\text{PM}_{2.5}$  sampler (Thermo Fisher Scientific, Partisol<sup>®</sup> - FRM Model 2000). Both before and after sampling, the quartz fiber filters were conditioned more



**Fig. 1** Location of sampling site, Shibuya, Tokyo, Japan.

than 24 hours under constant temperature (20°C) and relative humidity (50±5%), then the weight of filter was quantified by using a microbalance. The concentration of PM<sub>2.5</sub> was determined by the weight difference and total sampling volume of air. Note that routine collection of PM<sub>2.5</sub> and measurement of PM<sub>2.5</sub> concentration were carried out by high school students, and subsequent chemical analysis was conducted by students of Shonan Campus, Tokai University.



**Fig. 2** Sampling of PM<sub>2.5</sub> on the quartz fiber filter at Shibuya, Tokyo, Japan.

### 2.3 Analysis of water-soluble inorganic ion

Though the analytical procedure was described in previous paper [9], a minor update in the analytical instruments has been made. So, in brief. After measurement of PM<sub>2.5</sub> concentration, the filters were cut into 14 mm $\phi$  pieces by a pierce punch. The two pieces were transferred into

a 50 mL-test tube together and water-soluble inorganic ions in  $PM_{2.5}$  were extracted in 10 mL ultrapure water (Milli-Q) using As-One Shaker SR-1 at 170 rpm for 60 min. After filtration by a disposable cellulose acetate membrane filter having 0.20  $\mu\text{m}$  of pore size (Advantec, DISMIC-25CS), the filtrate was served for ion analysis. Concentrations of the water-soluble inorganic ions such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  were determined by IC systems.

The IC system used for cation analysis consisted of Shimadzu LC-20AD pump, SIL-10Ai auto-sampler and COD-10A<sub>VP</sub> conductivity detector. The following conditions were used: column,  $\phi 4.6 \times 150$  mm, 7  $\mu\text{m}$ , Shodex<sup>TM</sup> IC YS-50 (Showa Denko); eluent, 5.0 mM oxalic acid solution at 1.0 ml/min (isocratic); oven temperature, 40°C; injection volume, 20  $\mu\text{L}$ . Dilution series of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  used for calibration and determination.

Meanwhile, the IC system used for anion analysis consisted of Thermo Fisher Scientific, Dionex<sup>TM</sup> Aquion<sup>TM</sup> with a chemical suppressor AMMS 3000 and Dionex<sup>TM</sup> AS-AP auto-sampler. The following conditions were used: separation column,  $4.0 \times 250$  mm, IonPac AS9-HC (Thermo Fisher Scientific) with a guard column IonPacAG4 (Thermo Fisher Scientific); eluent, 5 mM sodium carbonate at 1.0 ml/min (isocratic); scavenger for the chemical suppressor, 15 mM sulfuric acid, oven temperature, 40°C; injection volume, 25  $\mu\text{L}$ . Dilution series of reagent grade NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , KCl,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ , NaCl,  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in ultrapure water were used for calibration and determination. All the reagents were obtained from Kanto Chemical, Japan.

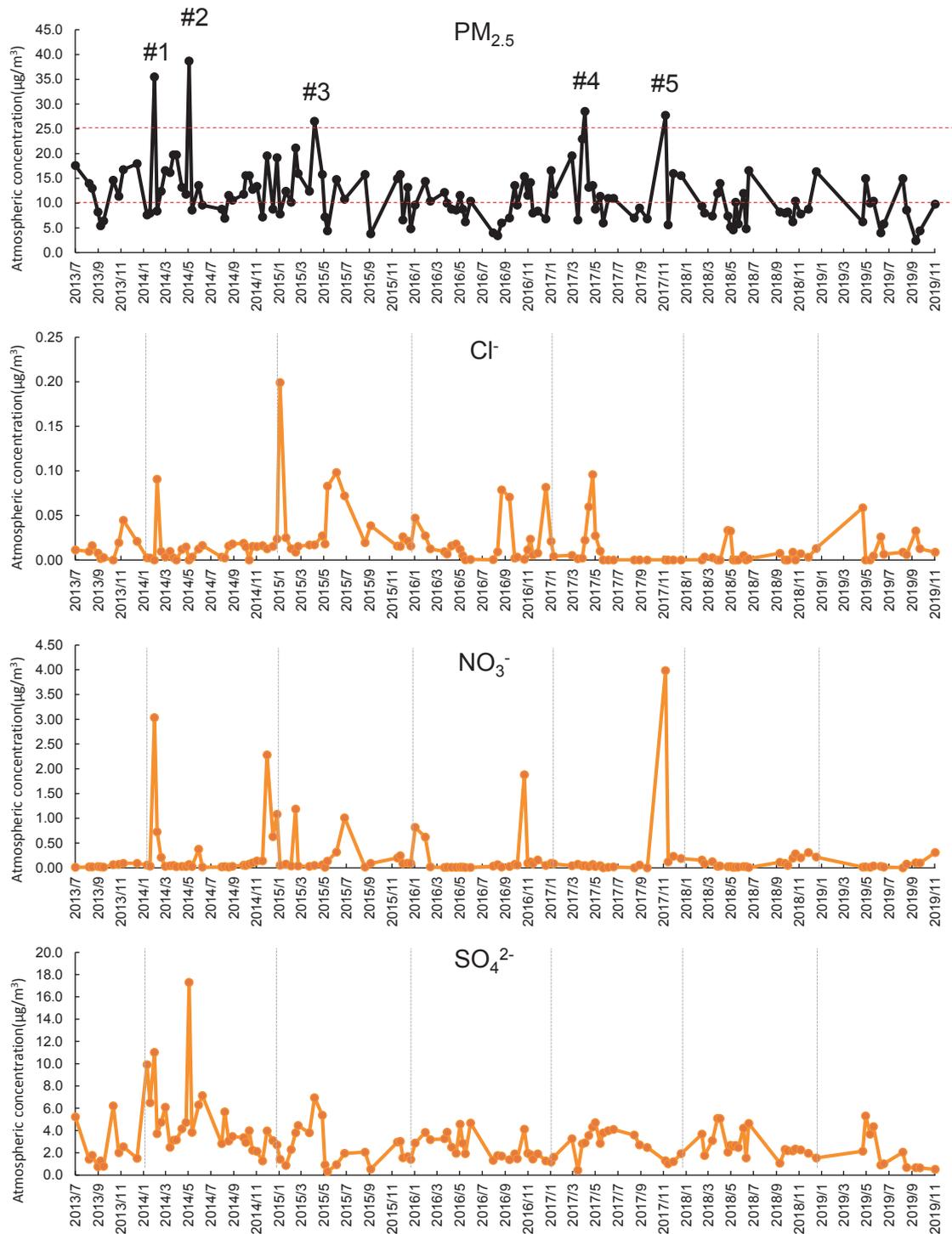
Significant contamination by field handling and during storage was slightly found in storage blanks for anions, limit of detection (LOD) was defined as three-fold the standard deviation of the blank for anions and of 1.0  $\mu\text{L ml}^{-1}$  of standard solutions for cations ( $3\sigma$ ). The LODs resulted in 0.0053  $\mu\text{g/m}^3$  for  $\text{Na}^+$ , 0.0030  $\mu\text{g/m}^3$  for  $\text{NH}_4^+$ , 0.0023  $\mu\text{g/m}^3$  for  $\text{K}^+$ , 0.0032  $\mu\text{g/m}^3$  for  $\text{Mg}^{2+}$ , 0.013  $\mu\text{g/m}^3$  for  $\text{Ca}^{2+}$ , 0.0010  $\mu\text{g/m}^3$  for  $\text{Cl}^-$ , 0.0029  $\mu\text{g/m}^3$  for  $\text{NO}_3^-$  and 0.0036  $\mu\text{g/m}^3$  for  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 3 Results and Discussion

Figure 3 shows variations of atmospheric concentrations of  $PM_{2.5}$  and water-soluble inorganic ions at Shibuya, Tokyo. The date shown in the X-axis is start day of the 7-day samplings. Arithmetic means and standard deviations of each analyte were summarized in Table 1. For the convenience in investigating seasonal differences, the results were classified into four seasons: spring (March to May), summer (June to August), autumn (September to November), and winter (December to February). Pearson’s correlation coefficients between paired data on the variation of atmospheric concentrations were calculated using a software, IBM SPSS<sup>®</sup> Statistics ver.23 and shown in Table 2. The correlation analysis has been widely used for source apportionment of particulate matters, because significant mutual correlations between seasonal variations of atmospheric concentrations in PM and its components may show a possibility of sharing the common emission source by the paired variables [10]. Based on the results, seasonal and yearly variations of  $PM_{2.5}$  were characterized in relation to those of water-soluble inorganic ions.

The 7-day average concentration of  $PM_{2.5}$  greatly varied from 2.4 to 39  $\mu\text{g/m}^3$ , with an arithmetic mean of  $12 \pm 5.9$   $\mu\text{g/m}^3$  ( $n = 132$ , Table 1). Since 46% of the data conformed with the World Health Organization’s (WHO) guideline value for  $PM_{2.5}$  of 10  $\mu\text{g/m}^3$  as an annual mean,

Long-term observation of PM<sub>2.5</sub> and water-soluble inorganic ions at central Tokyo, Japan



**Fig. 3** Variations of atmospheric concentrations of PM<sub>2.5</sub> and water-soluble inorganic ions collected at Shibuya, Tokyo, Japan from July 2013 to November 2019.

the status of air pollution by PM<sub>2.5</sub> is suggested not so severe at the sampling site. However, high concentration episodes, #1–#5, were found whose levels greater than WHO guideline value of 25 µg/m<sup>3</sup> as a 24-h mean (Figure 3). The PM<sub>2.5</sub> concentration was found higher in spring and winter due in part to high concentration episodes (#1~#4) caused by the yellow sandstorm,

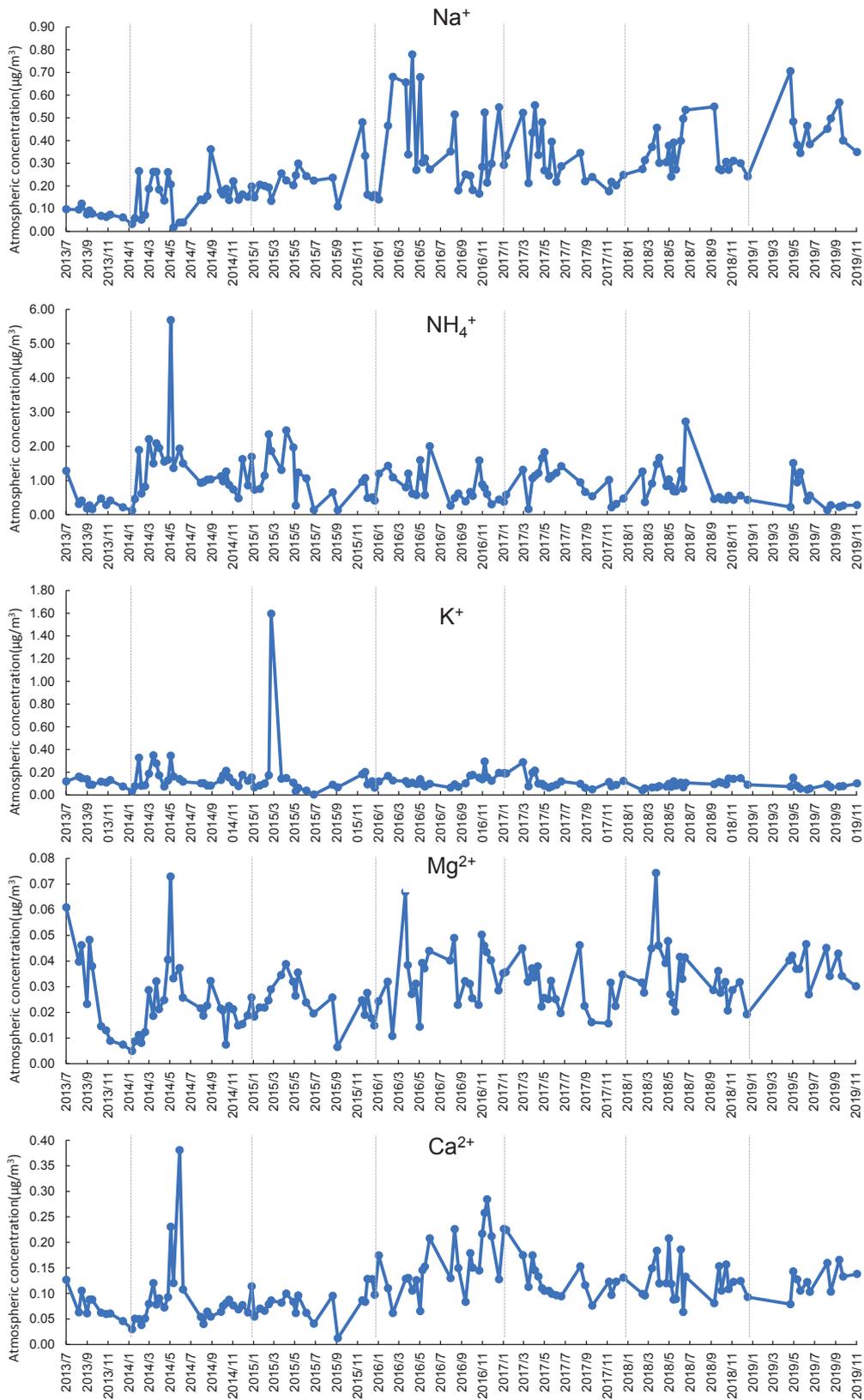


Fig. 3 continued

**Table 1** Analytical results on the concentrations of PM<sub>2.5</sub> and water-soluble inorganic ions collected at Shibuya, Tokyo, Japan from July 2013 to November 2019 in the unit of  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

	Spring ( $n = 37$ )	Summer ( $n = 26$ )	Autumn ( $n = 38$ )	Winter ( $n = 31$ )	All ( $n = 132$ )
PM <sub>2.5</sub>	$14 \pm 7.0$	$9.2 \pm 3.8$	$9.7 \pm 3.8$	$13.1 \pm 6.6$	$12 \pm 5.9$
Na <sup>+</sup>	$0.34 \pm 0.18$	$0.28 \pm 0.14$	$0.25 \pm 0.14$	$0.23 \pm 0.13$	$0.28 \pm 0.16$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$1.4 \pm 0.94$	$1.09 \pm 0.56$	$0.59 \pm 0.34$	$0.73 \pm 0.46$	$0.95 \pm 0.70$
K <sup>+</sup>	$0.17 \pm 0.25$	$0.085 \pm 0.034$	$0.11 \pm 0.037$	$0.13 \pm 0.065$	$0.13 \pm 0.14$
Mg <sup>2+</sup>	$0.034 \pm 0.015$	$0.033 \pm 0.010$	$0.029 \pm 0.011$	$0.023 \pm 0.011$	$0.030 \pm 0.013$
Ca <sup>2+</sup>	$0.11 \pm 0.043$	$0.12 \pm 0.065$	$0.11 \pm 0.048$	$0.12 \pm 0.065$	$0.11 \pm 0.054$
Cl <sup>-</sup>	$0.018 \pm 0.023$	$0.014 \pm 0.027$	$0.013 \pm 0.017$	$0.023 \pm 0.037$	$0.017 \pm 0.026$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$0.093 \pm 0.22$	$0.085 \pm 0.21$	$0.12 \pm 0.30$	$0.50 \pm 0.93$	$0.19 \pm 0.52$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$4.0 \pm 2.6$	$3.2 \pm 1.7$	$2.2 \pm 1.3$	$2.7 \pm 2.4$	$3.0 \pm 2.2$

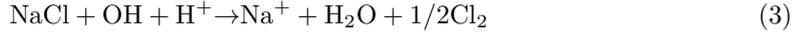
**Table 2** Pearson’s correlation coefficients between paired data of PM<sub>2.5</sub> and each water-soluble ion. Values highlighted in bold are significant at  $p < 0.01$ .

	PM <sub>2.5</sub>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PM <sub>2.5</sub>	1								
Na <sup>+</sup>	-0.08	1							
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>0.63</b>	0.00	1						
K <sup>+</sup>	<b>0.34</b>	-0.05	<b>0.30</b>	1					
Mg <sup>2+</sup>	0.02	<b>0.38</b>	<b>0.25</b>	0.03	1				
Ca <sup>2+</sup>	0.06	0.23	0.17	0.07	<b>0.62</b>	1			
Cl <sup>-</sup>	-0.12	-0.01	-0.09	-0.08	-0.16	-0.16	1		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0.44</b>	-0.14	0.14	0.06	-0.25	-0.06	-0.01	1	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0.54</b>	-0.13	<b>0.75</b>	0.20	0.11	0.04	-0.19	0.13	1

so-called Kosa [9], and relatively low in summer and autumn. No apparent increasing or decreasing tendency was found for the annual variation of PM<sub>2.5</sub> level within the monitoring duration.

Total mass of the eight kinds of water-soluble inorganic ions accounted for 44% of the mass of PM<sub>2.5</sub> in spring, 52% in summer, 35% in autumn, 34% in winter and 41% for all samples. As shown in Table 1, Atmospheric concentrations of the ions followed the order of  $\text{SO}_4^{2-} \gg \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^-$  in all PM<sub>2.5</sub> samples ( $n = 132$ ). However, this order slightly changed with seasons. While  $\text{SO}_4^{2-}$  was most abundant in every season, concentration of  $\text{NO}_3^-$  was relatively high in winter and low in spring to autumn, and that of  $\text{NH}_4^+$  was higher in spring and summer. In general,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  are major components of sea-salt particles whose molar ratio of  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  is 1.13 in sea water. Since the sampling site is located about 5 km apart from the seashore of Tokyo bay, contribution of sea-salt particles is plausible. However,  $\text{Cl}^-$  level was much lower than that of  $\text{Na}^+$  with  $0.063 \pm 0.14$  of molar ratio of  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  in all samples ( $n = 132$ ), probably because of “chlorine loss”. This is a phenomenon that volatile hydrogen chloride (HCl) and chlorine ( $\text{Cl}_2$ ) are released by a heterogeneous reaction of sea salt particles with acidic pollutants such as  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and/or OH radical in air [11, 12].





As was shown in Table 2,  $\text{PM}_{2.5}$  concentration significantly correlated with those of  $\text{NH}_4^+$  ( $r = 0.63$ ,  $p < 0.01$ ) and  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r = 0.54$ ,  $p < 0.01$ ). As well,  $\text{NH}_4^+$  concentration significantly correlated with that of  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r = 0.75$ ,  $p < 0.01$ ). This means variation of  $\text{PM}_{2.5}$  was mostly determined by the content of ammonium sulfate  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , typically produced by a reaction between ammonia and sulfate in air.



However, the yearly change in  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration seems to be different with that in  $\text{PM}_{2.5}$ . The most abundant anion contributed to high concentration episode of #1–#3, whilst no apparent contribution was found in #4 and #5. Furthermore, slight decreasing tendency was found in the annual variation for  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration within seven years. One possible reason is that the contribution of long-range transport of  $\text{SO}_4^{2-}$  from Asian continent is gradually decreased with an effort in improving air pollution in Chinese big cities, for example, use of natural gas as an alternative to coal and petroleum which are major emission source of sulfur dioxide, a precursor of  $\text{SO}_4^{2-}$  [13].

A pair of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  showed a significant correlation with  $r = 0.62$  ( $p < 0.01$ ). Both mineral ions are well known to enrich in a desert sand by soil salinity, and hence they are good indicators of the long-range transport of soil dust from Chinese desert area. Even though higher levels of both ions were found at the high concentration episodes of #1 and #2, they did not apparently contribute to other episodes (#3–#5). Since no significant difference was in seasonal variation, usual emission source of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  at Shibuya may be a local road dust which often contains cement particles.

Among the water-soluble inorganic ions, only the concentration of  $\text{Na}^+$ ,  $[\text{Na}^+]$  showed significant and exponential increase with time,  $t$  ( $r^2 = 0.45$ ,  $p < 0.001$ ). Note  $t$  is the elapsed time (day) after the first sampling of July 26, 2013.

$$[\text{Na}^+] = 0.11e^{0.007t} \quad (5)$$

As mentioned above,  $\text{Na}^+$  is a typical component originated from sea-salt particles. This may suggest influence of sea-salt particles from Tokyo bay or others is increasing, whilst the reasoning of this significant increase should be carefully done considering the meteorological conditions and other possible emission sources which should be explored.

## 4 Conclusion

This study aimed to characterize seasonal and yearly variations of  $\text{PM}_{2.5}$  in reaction to those of water-soluble inorganic ions collected at Shibuya, Tokyo, Japan using the seven-year result from July 2013 to Nov 2019. Analytical results showed the concentration of  $\text{PM}_{2.5}$  ranged from 2.4 to 39  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , with an arithmetic mean of  $12 \pm 5.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $n = 132$ ) and higher in spring and winter. No apparent increasing or decreasing tendency was found for the annual variation of  $\text{PM}_{2.5}$  level in this study. The  $\text{PM}_{2.5}$  concentration significantly correlated with those of  $\text{NH}_4^+$  ( $r = 0.63$ ,

$p < 0.01$ ) and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $r = 0.54$ ,  $p < 0.01$ ). This means the variation of PM<sub>2.5</sub> was mostly determined by the content of ammonium sulfate. However, slight decreasing tendency was found in SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration for 7 years. Meanwhile, Na<sup>+</sup> concentration showed significant increase with time. These findings suggest potential changes in the quality of PM<sub>2.5</sub> at the sampling site, so we have to keep watching.

### Acknowledgement

A part of this research activity was supported by Japan Science and Technology Agency (JST) Sakura Science Club program and JSPS KAKENHI Grant number 26410198. Authors awfully thank Science Club members of Bosei Senior High School and students of Sekine laboratory, School of Science, Tokai University.

### References

- [1] J.J. Bauer, X.Y. Yu, R. Cary, N. Laulainen and C. Berkowitz, *Characterization of the sunset semi-continuous carbon Aerosol analyzer*, J. Air Waste Manag. Assoc., **59(7)** (2009), 826–833.
- [2] U.S. EPA, Integrated Science Assessment for Particulate Matter, Research Triangle Park, (2009) EPA/600/R-08/139F
- [3] R.D. Brook, S. Rajagopalan, C.A., Pope III, J.R. Brook, A. Bhatnagar, A.V. Diez-Roux, F. Holguin, Y. Hong, R.V. Luepker, M.A. Mittleman, A. Peters, D. Siscovick, S.C. Smith Jr, L. Whitsel and J.D. Kaufman, *Particulate Matter Air Pollution and Cardiovascular Disease, An Update to the Scientific Statement From the American Heart Association*, Circulation, **121(21)** (2010), 2331–78.
- [4] K. Azuma, *Recent scientific knowledge and political aspect on health risk due to fine particulate matter*, Indoor Environ., **23(2)** (2020), 129–139.
- [5] X.-P. Wang and Y. Sekine, *Policy coordination beyond borders: Japan-China environmental policy practices in Shenyang and Chengdu, China*. In: “Human Insecurity in East Asia”, Umegaki, M., Thiesmeyer, L, Watabe, A. ed, United Nations University Press, New York, (2009), pp144–163.
- [6] World Health Organization: Air pollution infographics, <https://www.who.int/airpollution/infographics/en/> (accessed June 20, 2020)
- [7] X. Gao, L. Yang, S. Cheng, R. Gao, Y. Zhou, L. Xue, Y. Shou, J. Wang, X. Wang, W. Nie, P. Xu and W. Wang, *Semi-continuous measurement of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in Jinan, China: Temporal variations and source apportionments*, Atmos Environ, **45(33)** (2011), 6048–6056.
- [8] Y. Hashimoto, H.-K. Kim, T. Otoshi and Y. Sekine, *Monitoring of atmospheric aerosol components by multi-elemental neutron activation analysis in Seoul, Korea, April 1987–March 1989*, J. Japan Soc. Air Pollut., **25(5)** (1990), 313–323.
- [9] S. Ota, J. Hanasaki, K. Toki, T. Horigome, A. Takemasa, Y. Ohkoshi, N. Takahashi and Y. Sekine, *Measurement of PM<sub>2.5</sub> and water-Soluble ions at Central Tokyo, Japan and source apportionment*, Global Environ. Eng., **2(2)** (2015), 21–28.
- [10] Z.H. Shon, K.H. Kim, S.K. Song, K. Jung, N.J. Kim and J.B. Lee, *Relationship between water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> and their precursor, gases in Seoul megacity*, Atmos. Environ., **59** (2012), 540–550.
- [11] C.S. Martens, J.J. Wesolowski, R.C. Harris and R. Karfer, *Chlorine loss from Puerto Rican and San Francisco Bay area marine aerosols*, J. Geophys. Res., **78(36)** (1973), 8778–8792.
- [12] C.A. Pio and D.A. Lopes, *Chlorine loss from marine aerosol in a coastal*, J. Geophys. Res., **103(D19)** (1998), 25263–25272.
- [13] H. Sakuramoto, Y. Sekine, J. Yoshitake, N. Hirayu and S. Ota, “*Analysis on the environmental protection by energy shift in China*”, V2 solution, Tokyo, (2018), pp20–52.

# オッカムの剃刀的ニュートリノと 未発見ヒッグス粒子およびダークエネルギー

生地雅人<sup>1</sup>, ゴ杰毅 (Wu Jieyi)<sup>1</sup>, 北林照幸\*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1  
東海大学大学院 理学研究科 物理学専攻

<sup>2</sup>〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1  
東海大学 理学部 物理学科

(2020年9月18日受付; 2020年12月7日受理)

## Occam’s razor for neutrinos, extra Higgs bosons and Dark energy

by

Masahito OCHI<sup>1</sup>, Ketugi GO (JIEYI WU)<sup>1</sup> and Teruyuki KITABAYASHI\*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Course of Physics, Graduate School of Science, Tokai University, 4-1-1 KitaKamane, Hiratsuka,  
Kanagawa, 259-1292, Japan*

<sup>2</sup>*Department of Physics, School of Science, Tokai University, 4-1-1 KitaKamane, Hiratsuka,  
Kanagawa, 259-1292, Japan*

\*Corresponding author: E-mail: teruyuki@tokai-u.jp

(Received on Sept. 18, 2020; accepted on Dec. 7, 2020)

### Abstract

The Occam’s razor is the problem-solving principle that “entities should not be multiplied without necessity”. According to Occam’s razor, the so-called texture-zero neutrino flavor mass matrices have been extensively studied in the literature. In this paper, we connect some texture-zero neutrino flavor mass matrices with the extra Higgs sector as well as the dark energy. We show that the compatibility of the texture-zero mass matrices with a two-Higgs doublet model. Moreover, we present that an idea for connecting the neutrino sector and the dark energy may be tested in the two-Higgs doublet model within the texture-zero scheme.

Keywords: Neutrinos; Extra Higgs bosons; Dark Energy

## 1 はじめに

ニュートリノ, ヒッグス粒子, ダークエネルギー. これらは素粒子物理学や宇宙物理学の分野で精力的に研究されているトピックスである. 我々は, これらの3つのトピックスを関連付け, 新たな知見を与えることを目的に調査を行った.

1つめのトピックスであるニュートリノとは, 発見されている17種類の素粒子の中でも最も相互作用が弱い, 謎の多い素粒子である. 3種類あるニュートリノは量子力学的に混合していることが実験で明らかになっているが, 観測されている混ざり具合を数学的に表している「ニュートリノのフレーバー質量行列」の行列形を再現する理論モデルがまだ決定されていない[1]. 多くの質量行列モデルが提案されている中で, 「どうしても必要なもの以外は不要である」というオッカムの剃刀的思想のもとでの研究も進んでいる[2]. このオッカムの剃刀に従えば, フレーバー質量行列の中に含まれる9つの要素のうち, 非常に重要な要素は数個であり, それ以外の要素の値は極めて小さいかも知れない. もしかすると非常に重要ではない要素の値は小さいどころかゼロかも知れない. 要素にゼロを含むニュートリノの質量行列形は「ゼロ・テクスチャー」とよばれ, 活発に研究が進んでいる[3].

2つめのトピックスであるヒッグス粒子も, 発見されている17種類の素粒子の一種である. ヒッグス粒子に関わる未解決問題のひとつに「ヒッグス粒子は1種類しか存在しないのか」という「未発見ヒッグス粒子問題」がある. 現在ヒッグス粒子は1種類のみが発見されており, このヒッグス粒子はスカラー粒子に分類されている. フェルミオンに分類されている素粒子が12種類発見されており, ベクトル粒子に分類されている素粒子が4種類発見されているなかで, スカラー粒子に分類されている素粒子はヒッグス粒子しか見つかっていない. 未発見のスカラー粒子, すなわちヒッグス粒子の仲間がもつと存在するかも知れない.

3つめのトピックスであるダークエネルギーとは, 宇宙の加速膨張を引き起こしている正体不明のエネルギーのことである. 宇宙のエネルギー密度の約69%が正体不明のダークエネルギーであることが観測から明らかになっている[4]. 発見当初は真空が持つエネルギーであると考えられる説が主流であったが, 今日では(真空も含めて)様々なタイプの新しいスカラー場がダークエネルギーの候補として調査されている[5]. ダークエネルギーの正体は何かという「ダークエネルギー問題」は, 今日の素粒子物理学や宇宙論の最大の問題の1つである. ちなみに, 本論とは直接関係はないが, 宇宙のエネルギー密度の約5%のみが, 我々が目で見ることができる原子できた物質(より正しくはバリオン)であり, 残りの約26%はダークマターとよばれている正体不明の重力源である. ダークマターの正体に関する様々な説が提案されているが, その中でも有力な説の1つは, ダークマターが未発見の素粒子であると考えられる未発見素粒子説である.

本研究では, ニュートリノのフレーバー質量行列形がオッカムの剃刀に従っている場合に及ぼす, 未発見ヒッグス問題やダークエネルギー問題への影響を調査した.

本論文の構成は以下のとおりである. 次の2節では, 我々が研究に用いたニュートリノのフレーバー質量行列形について述べる. そのあとの3節では, 未発見のダブルレットヒッグスとトリプレットヒッグスとニュートリノ質量行列形との関係についての考察を行う. さらに続く4節ではダークエネルギーとニュートリノ質量行列に関する知見を述べる. 最後の5節では本研究のまとめと今後の展望について述べる.

## 2 オッカムの剃刀とニュートリノ質量行列形

本研究では, ニュートリノのフレーバー質量行列形がオッカムの剃刀の思想にしたがっていると考える. 本節では, 我々が研究に用いたニュートリノのフレーバー質量行列形について述べる.

ニュートリノがディラック粒子であるか, それともマヨラナ粒子であるかは明らかになっていないが, 本研究ではニュートリノはマヨラナ粒子であると考え. これは, 次節で登場するシーソーメカニズムから自然に導き出されるニュートリノがマヨラナ粒子になるからである. ニュートリノがマヨラナ粒子であるとする, ニュートリノのフレーバー質量行列  $M$  は次のように対称行列で表すことができる [6-9]

$$M = \begin{pmatrix} M_{ee} & M_{e\mu} & M_{e\tau} \\ M_{e\mu} & M_{\mu\mu} & M_{\mu\tau} \\ M_{e\tau} & M_{\mu\tau} & M_{\tau\tau} \end{pmatrix} = U \text{diag.}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) U^T, \quad (1)$$

ここで

$$\lambda_1 = m_1 e^{2i\alpha_1}, \quad \lambda_2 = m_2 e^{2i\alpha_2}, \quad \lambda_3 = m_3, \quad (2)$$

であり,  $m_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) はニュートリノの質量固有値である. また,

$$U = \begin{pmatrix} U_{e1} & U_{e2} & U_{e3} \\ U_{\mu1} & U_{\mu2} & U_{\mu3} \\ U_{\tau1} & U_{\tau2} & U_{\tau3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{12}c_{13} & s_{12}c_{13} & s_{13}e^{-i\delta} \\ -s_{12}c_{23} - c_{12}s_{23}s_{13}e^{i\delta} & c_{12}c_{23} - s_{12}s_{23}s_{13}e^{i\delta} & s_{23}c_{13} \\ s_{12}s_{23} - c_{12}c_{23}s_{13}e^{i\delta} & -c_{12}s_{23} - s_{12}c_{23}s_{13}e^{i\delta} & c_{23}c_{13} \end{pmatrix} \quad (3)$$

はポンテコルボ・牧・中川・坂田行列とよばれ, ニュートリノの混合状態を一般的に表す行列である. また,  $c_{ij} = \cos \theta_{ij}$  および  $s_{ij} = \sin \theta_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) という省略記法を用いてある.  $\theta_{ij}$  はニュートリノの混合角,  $\delta$  はディラック CP 位相,  $\alpha_1$  と  $\alpha_2$  はマヨラナ CP 位相である.

ニュートリノの質量や混合角などはニュートリノ振動実験など通じて測定されている. 現時点では, ニュートリノの質量そのものの測定には成功してなく, 質量 2 乗差  $\Delta m_{ij}^2 = m_i^2 - m_j^2$  が測定されているのみである. ニュートリノ振動実験から得られた質量 2 乗差と混合角, ディラック CP 位相の観測値は次のとおりである [10]

$$\begin{aligned} \frac{\Delta m_{21}^2}{10^{-5} \text{eV}^2} &= 7.39_{-0.20}^{+0.21} \quad (6.79 \rightarrow 8.01), \\ \frac{\Delta m_{31}^2}{10^{-3} \text{eV}^2} &= 2.528_{-0.031}^{+0.029} \quad (2.436 \rightarrow 2.618), \\ \theta_{12}/^\circ &= 33.82_{-0.76}^{+0.78} \quad (31.61 \rightarrow 36.27), \\ \theta_{23}/^\circ &= 48.6_{-1.4}^{+1.0} \quad (41.1 \rightarrow 51.3), \\ \theta_{13}/^\circ &= 8.60_{-0.13}^{+0.13} \quad (8.22 \rightarrow 8.98), \\ \delta/^\circ &= 221_{-28}^{+39} \quad (144 \rightarrow 357), \end{aligned} \quad (4)$$

ここで  $\pm$  は  $1\sigma$  データを表し, かっこ内の数値は  $3\sigma$  データを表している. マヨラナ CP 位相については現時点では直接観測に成功していない. なお, いわゆるニュートリノの質量階層問題も存在するが, 本研究ではニュートリノは順階層質量を持つと仮定する. 多くの実験結果が順階層質量を支持し始めて

いるからである [11–13]. また, ニュートリノ振動実験以外にも, 宇宙マイクロ波背景放射の観測からニュートリノの質量の和に

$$\sum m_i < 0.12 - 0.69 \text{ eV}, \quad (5)$$

という制限が得られている [4, 12]. さらに, ニュートリノレス 2 重ベータ崩壊実験からは

$$|M_{ee}| < 0.066 - 0.155 \text{ eV}, \quad (6)$$

という制限も得られている [12, 14].

実験で得られた  $\Delta m_{ij}^2, \theta_{ij}, \delta$  の値には幅がある. したがって, ニュートリノ質量行列  $M$  の各要素の値にも幅があり, 現在の実験精度ではニュートリノ質量行列形は定まってはいない. 本研究では, 現在提案されている行列形の中でも, 最もオッカムの剃刀の思想に合致している行列形の一つである zero-textures with zero trace 形 [15] が正しいニュートリノの質量行列形であると仮定する\*.

Zero-textures with zero trace 形では, まずはじめに質量行列  $M$  に含まれる 6 つの独立な複素要素の中の 1 つがゼロであると考え. 次の 6 種類がある.

$$\begin{aligned} G_1 : \begin{pmatrix} 0 & \times & \times \\ - & \times & \times \\ - & - & \times \end{pmatrix} & \quad G_2 : \begin{pmatrix} \times & 0 & \times \\ - & \times & \times \\ - & - & \times \end{pmatrix} & \quad G_3 : \begin{pmatrix} \times & \times & 0 \\ - & \times & \times \\ - & - & \times \end{pmatrix} \\ G_4 : \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ - & 0 & \times \\ - & - & \times \end{pmatrix} & \quad G_5 : \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ - & \times & 0 \\ - & - & \times \end{pmatrix} & \quad G_6 : \begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ - & \times & \times \\ - & - & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7)$$

ここで「-」は  $M$  が対称行列であることから自明となる要素を表している. そしてさらに, これらの質量行列のトレースもゼロであると考え.

これら 6 種類の zero-textures with zero trace 形では, 質量行列の 1 つの要素がゼロであるという要請 ( $M_{ij} = 0$ ) から, 混合行列  $U$  とニュートリノの質量  $m_i$  およびマヨラナ CP 位相  $\alpha_1$  の間に

$$M_{ij} = 0 \quad \leftrightarrow \quad U_{i1}U_{j1}\lambda_1 + U_{i2}U_{j2}\lambda_2 + U_{i3}U_{j3}\lambda_3 = 0 \quad (8)$$

という関係が導かれる. さらに, トレースがゼロであることから

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0 \quad (9)$$

も成り立つ必要がある. 式 (8) と式 (9) より

\* オッカムの剃刀の原理に従えば, one-zero textures だけではなく two-zero textures や three-zero textures などもあることができる. これらのうち, ゼロが 3 つ以上の行列形は実験から排除されているが, ゼロが 2 つの two-zero textures はまだ実験からは排除されていない [3]. したがって, 「行列要素の中で最も重要なものを除外してゼロである」というオッカムの剃刀の原理からは, 単純に行列要素の中に含まれるゼロの数に着目すると, 行列要素の中に 1 つのゼロが含まれている one-zero textures よりも, 2 つのゼロが含まれている two-zero textures の方が興味深い. これに対して本研究では two-zero textures ではなく, 行列要素に含まれるゼロの数は 1 つであるが行列のトレースもゼロであるという one-zero textures with zero trace 形を研究対象とした. この one-zero textures with zero trace 形にも「ゼロ」が 2 つ含まれており, two-zero textures と同レベルでオッカムの剃刀の原理を満たしていると考えられる. 実験的には two-zero textures は排除されていないものの, 数パターンの two-zero textures が  $3\sigma$  の範囲で生き残っているのみの状況である. このため, 実験的には two-zero textures よりも one-zero textures の方が有利であり, さらに two-zero textures と同レベルにオッカムの原理を満たしている one-zero textures with zero trace 形を本研究では調査対象とした. なお, 本論では one-zero textures with zero trace 形の「one」を省略して zero textures with zero trace 形とよんでいる.

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_3} = \frac{U_{i2}U_{j2} - U_{i3}U_{j3}}{U_{i1}U_{j1} - U_{i2}U_{j2}}, \quad \frac{\lambda_2}{\lambda_3} = \frac{U_{i3}U_{j3} - U_{i1}U_{j3}}{U_{i1}U_{j1} - U_{i2}U_{j2}}, \quad (10)$$

が得られる。これから、ニュートリノの質量の比

$$\frac{m_1}{m_3} = \left| \frac{\lambda_1}{\lambda_3} \right|, \quad \frac{m_2}{m_3} = \left| \frac{\lambda_2}{\lambda_3} \right| \quad (11)$$

およびマヨラナ CP 位相

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \arg \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_3} \right), \quad \alpha_2 = \frac{1}{2} \arg \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_3} \right), \quad (12)$$

が求まる。

式 (11) と式 (12) などを実験結果と比較することで、実験と矛盾しない質量行列形を同定することが可能である。Singh の先行研究によれば、6 種類の zero-textures with zero trace 形のなかで、実験結果を再現可能な行列形は  $G_2$  形,  $G_3$  形,  $G_4$  形,  $G_5$  形のみである (ニュートリノの質量階層が順階層であるという仮定を行わない場合には、 $G_6$  形も許される) [15]。本研究は  $G_2$  形,  $G_3$  形,  $G_4$  形,  $G_5$  形のみを考察の対象とする。

### 3 ニュートリノ質量行列形と未発見ヒッグス粒子問題

発見されているスカラー粒子は 1 種類のヒッグス粒子のみである。他にもスカラー粒子が存在するだろうと考えたとき、さらにもう一つスカラー粒子がある場合が最も単純にモデルを構築できる。発見されているヒッグス粒子は  $SU(2)$  ダブルレットとして変換する。これに応じて、宇宙には未発見の  $SU(2)$  ダブルレット (未発見のヒッグスダブルレット) が 1 種類存在すると考える two-Higgs-doublet モデルが研究されている [16]。この two-Higgs-doublet モデルは現在行われている素粒子実験の結果と矛盾せず、ヒッグスセクターを拡張したモデルとしては有力なモデルの 1 つである。

ただし、ニュートリノ物理学の立場では、最もシンプルな two-Higgs-doublet モデルには難点も存在する。それはシーソーメカニズムが使えない点である。ニュートリノの質量は他の素粒子の質量に比べて桁違いに小さい。この小さい質量を生み出す様々なメカニズムが提案されているが、その中でもシーソーメカニズムとよばれている質量生成メカニズムは主流なメカニズムの 1 つである [17]。シーソーメカニズムには大きく分けてタイプ I [18–22], タイプ II [23–28], タイプ III [29] の 3 つのタイプがある。タイプ I シーソーメカニズムが機能するためには重たい  $SU(2)$  シングレットの中性のフェルミオンが必要である。また、タイプ II シーソーモデルでは未発見の  $SU(2)$  トリプレットスカラーが必要であり、タイプ II シーソーメカニズムでは  $SU(2)$  トリプレットのフェルミオンが必要である。このどれもが、単純な two-Higgs-doublet モデルには含まれていない。そこで Ouazghour 等は、 $SU(2)$  ダブルレットスカラー (ダブルレットヒッグス)  $\phi$  だけでなく、 $SU(2)$  トリプレットスカラー (トリプレットヒッグス)

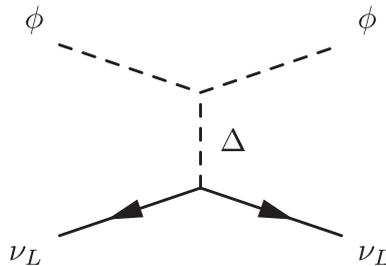


図 1 タイプ II シーソーメカニズムによるニュートリノの質量生成

$\Delta$  を追加したモデルを提案した [30]. 彼らのモデルにはトリプレットスカラーが含まれているため, 図 1 のファインマンダイアグラムで示したタイプ II シーソーメカニズムによるニュートリノの小さな質量の生成が可能になる. Ouazghour 等による two-Higgs-doublet and triplet-Higgs モデルの解析によれば, このモデルは大型ハドロン衝突型加速器 (Large Hadron Collider:LHC) で検証可能である. その検証方法の中に, レプトンフレーバーを破る崩壊  $\mu \rightarrow \bar{e}ee$  や  $\mu \rightarrow e\gamma$  の観測がある. これらは素粒子の標準理論では実現不可能な素粒子反応であるため, これらの崩壊現象が発見されれば, 未発見の素粒子の存在が示唆される. Two-Higgs-doublet and triplet-Higgs モデルでは, たとえば  $\mu \rightarrow \bar{e}ee$  の分岐比は

$$\text{BR}(\mu \rightarrow \bar{e}ee) = \frac{|y_{\mu e}|^2 |y_{ee}|^2}{4G_F^2 m_{H^{\pm\pm}}^4} \text{BR}(\mu \rightarrow e\bar{\nu}\nu) \quad (13)$$

となる [31–33]\*1). ここで,  $y_{ij}$  はトリプレットヒッグスと荷電レプトンとの湯川結合,  $G_F$  はフェルミ結合定数,  $m_{H^{\pm\pm}}$  はトリプレットヒッグスの中で電荷  $\pm\pm$  を持つ粒子の質量である.

ここで, タイプ II シーソーメカニズムが持つ, ニュートリノのフレーバー質量  $M_{ij}$  と湯川結合  $y_{ij}$  の間にある次の有用な関係

$$y_{ij} = \frac{M_{ij}}{\sqrt{2}v_\Delta} \quad (14)$$

を紹介する [31, 34, 35]. ここで,  $v_\Delta$  はトリプレットヒッグスの中の中性成分がもつ真空期待値である. このように, タイプ II シーソーメカニズムではニュートリノのフレーバー質量  $M_{ij}$  と湯川結合  $y_{ij}$  が 1 対 1 に対応している. 他のニュートリノの質量生成メカニズムでは, このような単純な関係は一般には得られない\*2). この有用な関係から  $\mu \rightarrow \bar{e}ee$  の分岐比はニュートリノのフレーバー質量行列要素と直接に関係して

$$\text{BR}(\mu \rightarrow \bar{e}ee) = \frac{1}{4v_\Delta^4} \frac{|M_{e\mu}|^2 |M_{ee}|^2}{4G_F^2 m_{H^{\pm\pm}}^4} \text{BR}(\mu \rightarrow e\bar{\nu}\nu) \quad (15)$$

となる.

ここで, ニュートリノの質量行列が zero-textures with zero trace 形の場合を考えてみよう. たとえば  $G_2$  形が正しい場合,  $M_{e\mu} = 0$  より

$$G_2: \quad \text{BR}(\mu \rightarrow \bar{e}ee) = 0 \quad (16)$$

が得られる. すなわち,  $\mu \rightarrow \bar{e}ee$  は決して生じてはならない. このことから, 発見されているヒッグス粒子の以外にもダブレットヒッグスとトリプレットヒッグスが発見された場合, レプトンフレーバーの

\*1) フレーバーを変化させるレプトン崩壊の分岐比を表す式 (13) および式 (17) は, 2009 年の Akeroyd 等による論文 [31] でも議論されているように 1 つの Higgs doublet と 1 つの Higgs triplet のみでも成立する. このため, 分岐比の式 (13) および式 (17) のみを考えれば本論で述べているような 2 つの Higgs doublet は不要であり, 1 つの Higgs doublet のみでも構わない. だが本論では, 2 つの Higgs doublet が存在したとしてもこれまでの実験結果とは矛盾せず, 今後の加速器実験で検証が可能であること主張している 2019 年の Ouazghour 等による最新の two-Higgs doublet and triplet-Higgs model [30] に着目した. この理由は, Two-Higgs doublet では 1 つの Higgs doublet のみでは許されない (本論で議論しているレプトン崩壊の以外の) 素粒子現象も許されるようになるため, 現在多くの素粒子研究者が注目している Higgs モデルだからである.

\*2) ニュートリノの質量が標準的なヒッグスメカニズムで生成される場合にも, ニュートリノのフレーバー質量と湯川結合は 1 対 1 に対応する. だがこの場合には極めて小さいニュートリノの質量を生み出すためには非常に小さい湯川結合が必要である. すなわち, ニュートリノとヒッグス粒子の湯川結合が他の素粒子とヒッグス粒子の湯川結合と比べて桁違いに小さくなる明確な理由がない限り, ニュートリノの質量が通常のヒッグスメカニズムで生じているとは考えにくい. このため, ニュートリノの質量は通常のヒッグスメカニズムではなく, 他のメカニズムで生成されていると考えられている.

保存を破る反応の1つである  $\mu \rightarrow \bar{e}ee$  も発見されたら, zero-textures with zero trace の  $G_2$  形は排除されることになる.

同様に, レプトンフレーバーの保存を破る他の反応に関する次の分岐比

$$\begin{aligned} \text{BR}(\tau \rightarrow \bar{e}ee) &= \frac{1}{4v_\Delta^4} \frac{|M_{e\tau}|^2 |M_{ee}|^2}{4G_F^2 m_{H^\pm}^4} \text{BR}(\tau \rightarrow e\bar{\nu}\nu) \\ \text{BR}(\tau \rightarrow \bar{\mu}\mu\mu) &= \frac{1}{4v_\Delta^4} \frac{|M_{\mu\tau}|^2 |M_{\mu\mu}|^2}{4G_F^2 m_{H^\pm}^4} \text{BR}(\tau \rightarrow \mu\bar{\nu}\nu) \end{aligned} \quad (17)$$

も zero-textures with zero trace 形の運命を左右する.  $G_3$  形が正しい場合は  $M_{e\tau} = 0$  が,  $G_4$  形が正しい場合には  $M_{\mu\mu} = 0$  が,  $G_5$  形が正しい場合には  $M_{\mu\tau} = 0$  が成り立つ必要がある. これから

$$\begin{aligned} G_3 : \text{BR}(\tau \rightarrow \bar{e}ee) &= 0, \\ G_4, G_5 : \text{BR}(\tau \rightarrow \bar{\mu}\mu\mu) &= 0, \end{aligned} \quad (18)$$

が成り立つ必要がある. このことから,  $\tau \rightarrow \bar{e}ee$  が観測されれば  $G_3$  形は排除され,  $\tau \rightarrow \bar{\mu}\mu\mu$  が観測されれば  $G_4$  形と  $G_5$  形は排除される.

以上のことから, ニュートリノのフレーバー質量行列が zero-textures with zero trace 形であり, かつ未発見のダブルレットヒッグスとトリプレットヒッグスが存在する場合, 生き残る質量行列形は

- $\mu \rightarrow \bar{e}ee$  が観測された場合は  $G_3$  形,  $G_4$  形,  $G_5$  形
- $\tau \rightarrow \bar{e}ee$  が観測された場合は  $G_2$  形,  $G_4$  形,  $G_5$  形
- $\tau \rightarrow \bar{\mu}\mu\mu$  が観測された場合は  $G_2$  形,  $G_3$  形

であると結論できる.

#### 4 ニュートリノ質量行列形とダークエネルギー問題

ダークエネルギーの存在は宇宙に未発見のスカラー場が存在することを示唆している. このスカラー場はアクセロン (acceleron) [36] とか quintessence [37] とよばれている. このアクセロンがニュートリノの質量を変化させている可能性が指摘されている [36]. アクセロン  $A$  を含むモデルでニュートリノの質量がタイプ II シーソーメカニズムで生成される場合, ニュートリノの質量行列要素  $M_{ij}$  と湯川結合  $y_{ij}$  との関係は一般に

$$M_{ij} = \frac{2y_{ij}\mu(A)\langle\phi^0\rangle^2}{m_{\xi_0}^2}. \quad (19)$$

となることが知られている [38, 39]. ここで,  $\langle\phi^0\rangle$  はダブルレットヒッグスの中性成分の真空期待値であり,  $m_{\xi_0}$  トリプレットヒッグスの中性成分の質量である. ここで, ダブルレットヒッグスとトリプレットヒッグスの結合  $\mu$  がアクセロンの関数になっていることがポイントである.  $\mu(A)$  が十分に小さな値を取る場合には, 電弱スケールから若干大きい  $m_\xi$  でもニュートリノの小さな質量を得ることができる. 多くのモデルが電弱スケールを遥かに超えた  $m_\xi$  を必要としているのに対して, このモデルは電弱スケールから若干大きい  $m_\xi$  も許容される. 電弱スケールから若干大きなエネルギースケールならば, 今後計画されている素粒子加速器実験での検証も可能である.

ここで, ニュートリノの質量行列が zero-textures with zero trace 形の場合を考えてみよう. たとえば  $G_2$  形が正しい場合,  $M_{e\mu} = 0$  より

$$G_2 : \frac{2y_{e\mu}\mu(A)\langle\phi^0\rangle^2}{m_{\xi_0}^2} = 0 \quad (20)$$

である。ここで、ダブレットヒッグスの真空期待値は観測から  $\langle\phi^0\rangle \neq 0$  であり、トリプレットヒッグスの質量は必ず  $m_{\xi_0} \neq 0$  を満たさなければならない（もし  $m_{\xi_0} = 0$  だとすると、分母がゼロになり発散が生じてしまう。また、そもそも質量がゼロではないトリプレットヒッグスの導入によってタイプ II シーソーモデルによるニュートリノの質量生成を実現している）。したがって、 $G_2$  形が正しい場合には

$$G_2 : y_{e\mu}\mu(A) = 0 \quad (21)$$

が成り立たなければならない。すなわち、

- (i)  $y_{e\mu} = 0$  かつ  $\mu(A) \neq 0$
- (ii)  $y_{e\mu} \neq 0$  かつ  $\mu(A) = 0$
- (iii)  $y_{e\mu} = 0$  かつ  $\mu(A) = 0$

のいずれかが要求される。このうちの (ii)(iii) では結合  $\mu(A)$  が消えて無くなる必要がある。だが、仮に  $\mu(A) = 0$  だとすると式 (19) より、ニュートリノ質量行列の全ての要素が消失してしまう。よって、ニュートリノの質量がゼロとなり、観測結果とは一致しない。したがって、(ii)(iii) の可能性は排除される。

だがここで、結合  $\mu$  に何らかの理由によりフレーバー依存性があるとしよう。この場合には

$$M_{ij} = \frac{2y_{ij}\mu_{ij}(A)\langle\phi^0\rangle^2}{m_{\xi_0}^2}. \quad (22)$$

となり、特定のフレーバー添え字の組み合わせでのみ  $\mu_{ij}(A)$  が消えて無くなるのが可能となる。例えば  $G_2$  形が正しい場合には

$$G_2 : y_{e\mu}\mu_{e\mu}(A) = 0 \quad (23)$$

が成り立たてばよいから、

- (i)  $y_{e\mu} = 0$  かつ  $\mu_{e\mu}(A) \neq 0$
- (ii)  $y_{e\mu} \neq 0$  かつ  $\mu_{e\mu}(A) = 0$
- (iii)  $y_{e\mu} = 0$  かつ  $\mu_{e\mu}(A) = 0$

のいずれかが成り立てばよい。通常のタイプ II シーソーメカニズムでは、 $G_2$  形が正しいときには湯川結合  $y_{e\mu}$  がゼロになるしかない。これは (i) の場合に相当する。しかしながら、ニュートリノがダークエネルギーとアクセロンを通じて関連していて、ニュートリノの質量がタイプ II シーソーメカニズムで生じる場合には、(ii) の場合のように湯川結合は生き残り、 $\mu_{e\mu}(A) = 0$  によって  $M_{e\mu} = 0$  が保証されている可能性も発生する。

もちろん、ここでの議論を成立させるためには、結合  $\mu$  がフレーバー依存性を持つ素粒子モデルの構築が不可欠である。また、アクセロンの変化に応じて様々な値を結合  $\mu$  が取り得る中で、 $\mu_{e\mu}(A) = 0$  が実現されるためには何らかのファインチューニングが必要になることが予想される。この点是不自然なようにも思えるが、 $G_2$  形が正しくても湯川結合  $y_{e\mu}$  が生き残れるという知見は新しい。または別の見方をすると、ニュートリノ質量行列の中のゼロ要素の源が湯川結合ではなく、ダークエネルギーにある可能性もあることを示している。

湯川結合はレプトンフレーバーを破る崩壊  $\mu \rightarrow \bar{e}e$  や  $\mu \rightarrow e\gamma$  などにも影響していた。たとえば式 (17) より

$$\text{BR}(\mu \rightarrow \bar{e}ee) \propto |y_{\mu e}|^2 |y_{ee}|^2 \quad (24)$$

であった。このことから、将来のニュートリノ実験で  $G_2$  形が正しいことが明らかになり、かつ  $\mu \rightarrow \bar{e}ee$  が発見されたとすると、 $M_{e\mu} = 0$  を生じる源が従来考えられていた湯川結合  $y_{e\mu} = 0$  ではなく、 $\mu_{e\mu}(A) = 0$  を満たすダークエネルギー（アクセレロン）である可能性がある。

ここで示した  $G_2$  形とレプトンフレーバーを破る崩壊の 1 つである  $\mu \rightarrow \bar{e}ee$  に関する考察は、他の質量行列形とレプトンフレーバーを破る崩壊に関する考察にも応用できる。その考察を含めると

- $G_2$  形が正しく、かつ  $\mu \rightarrow \bar{e}ee$  が発見される
- $G_3$  形が正しく、かつ  $\tau \rightarrow \bar{e}ee$  が発見される
- $G_4$  形が正しく、かつ  $\tau \rightarrow \bar{\mu}\mu\mu$  が発見される
- $G_5$  形が正しく、かつ  $\tau \rightarrow \bar{\mu}\mu\mu$  が発見される

のいずれかが将来の実験で確認された場合、ダークエネルギーの正体がニュートリノと密接に関係しているアクセレロンである可能性があると言える。

## 5 まとめ

本研究では、ニュートリノのフレーバー質量行列形がオッカムの剃刀に従っている場合に及ぼす、未発見ヒッグス問題やダークエネルギー問題への影響を調査した。特に、現在提案されている行列形の中でも、最もオッカムの剃刀の思想に合致している行列形の一つである zero-textures with zero trace 形が正しいニュートリノの質量行列形であると仮定した。この質量行列形には数学的に可能な 6 つの形があるが、先行研究によって  $G_2$  形  $G_3$  形、 $G_4$  形、 $G_5$  形の 4 つの形のみがニュートリノ振動実験と矛盾がないことが示されている。

まず、未発見ヒッグス問題にアプローチするため、現在発見されているヒッグス粒子の他にも、ダブルレットヒッグスとトリプレットヒッグスが存在すると考える two-Higgs-doublet and triplet-Higgs モデルを考察した。このモデルが正しい場合、生き残るニュートリノの質量行列形は (1)  $\mu \rightarrow \bar{e}ee$  が観測された場合は  $G_3$  形、 $G_4$  形、 $G_5$  形であり、(2)  $\tau \rightarrow \bar{e}ee$  が観測された場合は  $G_2$  形、 $G_4$  形、 $G_5$  形であり、(3)  $\tau \rightarrow \bar{\mu}\mu\mu$  が観測された場合は  $G_2$  形、 $G_3$  形であることが明らかになった。

次に、ダークエネルギー問題にアプローチするため、ダークエネルギーの正体がニュートリノと関係を持つアクセラロンであるモデルを考察した。ダークエネルギーの正体は謎に満ちているが (1)  $G_2$  形が正しく、かつ  $\mu \rightarrow \bar{e}ee$  が発見される (2)  $G_3$  形が正しく、かつ  $\tau \rightarrow \bar{e}ee$  が発見される (3)  $G_4$  形が正しく、かつ  $\tau \rightarrow \bar{\mu}\mu\mu$  が発見される (4)  $G_5$  形が正しく、かつ  $\tau \rightarrow \bar{\mu}\mu\mu$  が発見される、のいずれかが将来の実験で確認された場合、ダークエネルギーの正体がニュートリノと密接に関係しているアクセレロンである可能性があることが明らかになった。

## 参考文献

- [1] P. O. Ludl and W. Grimus, JHEP **07**, 090 (2014).
- [2] D. M. Barreiros, F. R. Joaquim and T. T. Yanagida, “Perfect Occam’s razor for neutrino masses and leptogenesis”, arXiv:2003.06332 (Mar. 2020).
- [3] K. Bora, D. Borah and D. Dutta Phys. Rev. D **96**, 075006 (2017).
- [4] N. Aghanim, et al. (Planck Collaboration), “Planck 2018 results. VI. Cosmological parameters”, arXiv:1807.06209v2 (Sep. 2019).
- [5] D. Huterer and D. L. Shafer, Rev. Prog. Phys. **81**, 016901 (2018).

- [6] B. Pontecorvo, Sov. Phys. JETP 6 (1957) 429.
- [7] B. Pontecorvo, Sov. Phys. JETP 7 (1958) 172;
- [8] Z. Maki, M. Nakagawa and S. Sakata, Prog. Theor. Phys. **28**, 870 (1962).
- [9] M. Tanabashi *et al.* (Particle Data Group), Phys. Rev. D **98**, 030001 (2018).
- [10] I. Esteban, M. C. Gonzalez-Garcia, A. H-Cabezudo, M. Maltoni, and T. Schwetz, JHEP **01**, 106 (2019). See also, NuFIT webpage, <http://www.nu-fit.org>.
- [11] P. F. de Salas, D. V. Forero, C. A. Ternes, Tórtola and J.W.F. Valle, Phys. Lett. B **782**, 633 (2018).
- [12] F. Capozzi, E. D. Valentino and E. Lisi, A. Marrone, A. Melchiorri and A. Palazzo, Phys. Rev. D **101**, 116013 (2020).
- [13] M. G. Aartsen, *et al.*, (IceCube-Gen2 Collaboration) and T. J. C. Bezerra, *et al.*, (JUNO Collaboration), Phys. Rev. D **101**, 032006 (2020).
- [14] M. Agostini, *et al.*, (GERDA Collaboration), Science **365**, 1445 (2019).
- [15] M. Singh, Advances in High Energy Physics, 2863184 (2018).
- [16] I. P. Ivanov, , Prog. Part. Nucl. Phys. **95**, 16 (2017).
- [17] S. Zhou, “Theoretical Results on Neutrinos”, arXiv:1511.07255.
- [18] P. Minkowski, Phys. Lett. B **67**, 421 (1977).
- [19] T. Yanagida, in *Proceedings of the Workshop on the Unified Theory and Baryon Number in the Universe*, KEK, 1979, edited by O. Sawada and A. Sugamoto (KEK report 79-18, 1979), p.95.
- [20] M. Gell-Mann, P. Ramond, and R. Slansky, in *Supergravity, Proceedings of the Supergravity Workshop*, Stony Brook, 1979, edited by P. van Nieuwenhuizen and D.Z. Freedmann (North-Holland, Amsterdam 1979), p.315.
- [21] S. L. Glashow, in *Proceedings of the 1979 Cargèse Summer Institute on Quarks and Leptons*, Cargèse, 1979, edited by M. Lèvy, J.-L. Basdevant, D. Speiser, J. Weyers, R. Gastmans, and M. Jacob (Plenum Press, New York, 1980), p.687.
- [22] R. N. Mohapatra and G. Senjanović, Phys. Rev. Lett. **44**, 912 (1980).
- [23] W. Konetschny and W. Kummer, Phys. Lett. **70B**, 443 (1977).
- [24] J. Schechter and J. W. F. Valle, Phys. Rev. D **22**, 2227 (1980).
- [25] T. P. Cheng and L. F. Li, Phys. Rev. D **22**, 2860 (1980).
- [26] M. Magg and C. Wetterich, Phys. Lett. B **94**, 61 (1980).
- [27] G. Lazarides, Q. Shafi and C. Wetterich, Nucl. Phys. B **181**, 287 (1981).
- [28] R. N. Mohapatra and G. Senjanović, Phys. Rev. D **23**, 165 (1981).
- [29] R. Foot, H. Lew, X. -G. He and G. C. Joshi, Z. Phys. C **44**, 441 (1989).
- [30] B. A. Ouazghour, A. Arhrib, R. Benbrik, M. Chabab and L. Rahili, Phys. Rev. D **100**, 035031 (2019).
- [31] A. G. Akeroyd, M. Aoki and H. Sugiyama, Phys. Rev. D **79**, 113010 (2009).
- [32] Y. Kuno and Y. Okada, Rev. Mod. Phys. **73**, 151 (2001).
- [33] L. Lavoura, Eur. Phys. J. C **29**, 191 (2003).
- [34] M. Kakizaki, Y. Ogura and F. Shima, Phys. Lett. B **566**, 210 (2003).
- [35] E. Ma and M. Raidal, Phys. Rev. Lett. **87**, 011802 (2001); Erratum Phys. Rev. Lett. **87**, 159901 (2001).
- [36] E. Ma and U. Sarkar, Phys. Lett. B **638**, 356 (2006).
- [37] L. A. Ureña-López and N. Roy, “Generalized tracker Quintessence models for dark energy”, arXiv:2007.08873 (Jul. 2020).
- [38] E. Ma and U. Sarkar, Phys. Rev. Lett. **80**, 5726 (1998).
- [39] C. Hati and U. Sarkar, Eur. Phys. J. C **76**, 236 (2016).

## 新しい高圧力下誘電分光測定用電極の開発

佐々木海渡<sup>\*1,2</sup>, 鈴木芳治<sup>2</sup>

<sup>1</sup>東海大学 理学部 物理学科

〒259–1292 神奈川県平塚市北金目 4–1–1

<sup>2</sup>国立研究開発法人物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

〒305–0044 茨城県つくば市並木 1–1

(2020年9月24日受付；2020年12月7日受理)

## Development of New Electrodes for Dielectric Spectroscopy Under High Pressure

by

Kaito SASAKI<sup>\*1,2</sup> and Yoshiharu SUZUKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Physics, School of Science, Tokai University  
4–1–1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa, 259–1292, Japan*

<sup>2</sup>*Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for  
Materials Science (NIMS)*

*1–1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305–0044, Japan*

<sup>\*</sup>Corresponding author: E-mail: sasaki.kaito@tsc.u-tokai.ac.jp

(Received on Sept. 24, 2020; accepted on Dec. 7, 2020)

### Abstract

We developed a cylindrical electrode with a semi-cylinder outer conductor to achieve precise dielectric measurements under high pressure up to 1 GPa. As feasibility tests for the electrode, complex capacitances of ice Ih, II, V, and VI at 1 MHz and at 230 K in a pressure range from 0.05 to 1.0 GPa, and the frequency dependences of the permittivity of ice II at 230 K and 0.20 GPa and ice V at 230 K and 0.62 GPa were measured. According to the results, it was suggested that the sample in the newly designed electrodes is under high-quality hydrostatic pressure.

Keywords: High pressure; Dielectric spectroscopy; Electrode; Ice

## 1 緒 言

高圧力実験は、粒子間距離を積極的にコントロールするという意味で、物性研究において非常に有力である。高圧力下における物性研究では、1 気圧の実験で用いられる多くの手法（X 線散乱法、中性子散乱法、カロリメトリー、核磁気共鳴法、顕微鏡観察、誘電分光法など）が用いられている [1]。誘電分光法は試料の複素誘電率の周波数依存性を測定する手法であり、マイクロヘルツからテラヘルツまでの幅広い観測周波数窓を持つ。そのため、誘電分光法を用いることで幅広い時間域（メガ秒からピコ秒程度）で起こる多様な現象を観測することができる [2]。しかし、高圧力下での固体や高粘度液体の誘電分光測定では、プローブとなる電極の変形や電極内部の静水圧性の不良が原因となって、複素誘電率を精密に測定することは容易でない。

これまでに、高圧力下での誘電分光法のための電極が多数開発されてきた。開発された電極は同軸円筒型と平行平板型の 2 つに大別される。同軸円筒型電極は円柱状の内部導体と円筒状の外部導体が同心に配置された構造であり、内部導体と外部導体の隙間に充填された試料の誘電率を測定する。この電極は高い剛性を持たせることが可能であるので、圧力変化及び試料体積の変化による電極の形状への影響は少ない。しかし、電極内部の試料の静水圧性は悪い。例えば、Johari による同軸円筒型電極を用いた高圧力下での氷の誘電緩和に関する研究では、高圧力下で高压氷 (ice V) から別の高压氷相 (ice VI) に相転移するには数時間の時間を要したことが報告されている [3]。これは電極内部の静水圧性が悪いことが原因であると考えられる。一方、平行平板型電極は 2 枚の対向する平板を電極として用い、電極が対向する領域に充填された試料の複素誘電率を測定する。この電極を使用した時は高圧力下でも比較的良好な試料の静水圧性が得られる。しかし、圧力変化及び試料体積の変化が平板間の距離に影響を及ぼしやすい。そのため、電極の特性を一意に定めることができず、高圧力下で精密な複素誘電率の測定には不向きである。Yamane らはブリッジマン型の平行平板型電極を用いた ice VI の静的誘電率を測定しているが [4]、静的誘電率の値 (1.1 GPa, 297 K で 105) は同軸円筒型電極を用いて測定された ice VI の静的誘電率 (1.1 GPa, 297 K で 140 [3]) より 25% 小さなことを報告している。

上記のように、高圧力下での誘電分光法に用いられてきた電極は、温度や圧力の変化により体積が急激に変化する試料や、長時間状態を安定させることができない準安定状態にある試料の精密な測定には適していない。本研究では 1 GPa 程度までの高圧力下での精密な誘電分光測定の確立に向けて新規な形状の電極を開発し、氷の複素誘電率の周波数依存性の測定結果からその電極の性能を評価した。

## 2 開発した電極の詳細と評価方法

本研究で新しく開発した電極は同軸円筒型電極を基本構造として、外部導体である円筒を縦に半分切り欠いた形状とした。開発した電極の上面図を図 1 (a) に、正面図を図 1 (b) に示す。具体的には、内部導体の直径が 3 mm、切り欠く前の外部導体の外径が 7 mm、内径は 5 mm、全体の高さは 8 mm である。外部導体を切り欠くことで電極内部まで良好な静水圧性が得られることが期待される。この電極を「切り欠き電極」と呼ぶ。実際の測定では、試料と電極は電氣的に接地された金属製の容器で覆われているため、中心導体を電圧印加電極、外部導体を電流測定電極とした。図 1 (c) にピストンシリンダー型圧力容器に収められた電極、試料、試料容器の模式図を示す。

開発した電極の評価のために氷のインピーダンスを測定した。氷は多様な結晶多形を持つことが知られており [5]、相ごとに電氣的な性質が異なるため、高圧力下での誘電分光測定の標準試料としてしばしば用いられる [4]。比抵抗 18.2 MΩcm の純水と電極をインジウムとテフロンからなる試料容器に封入

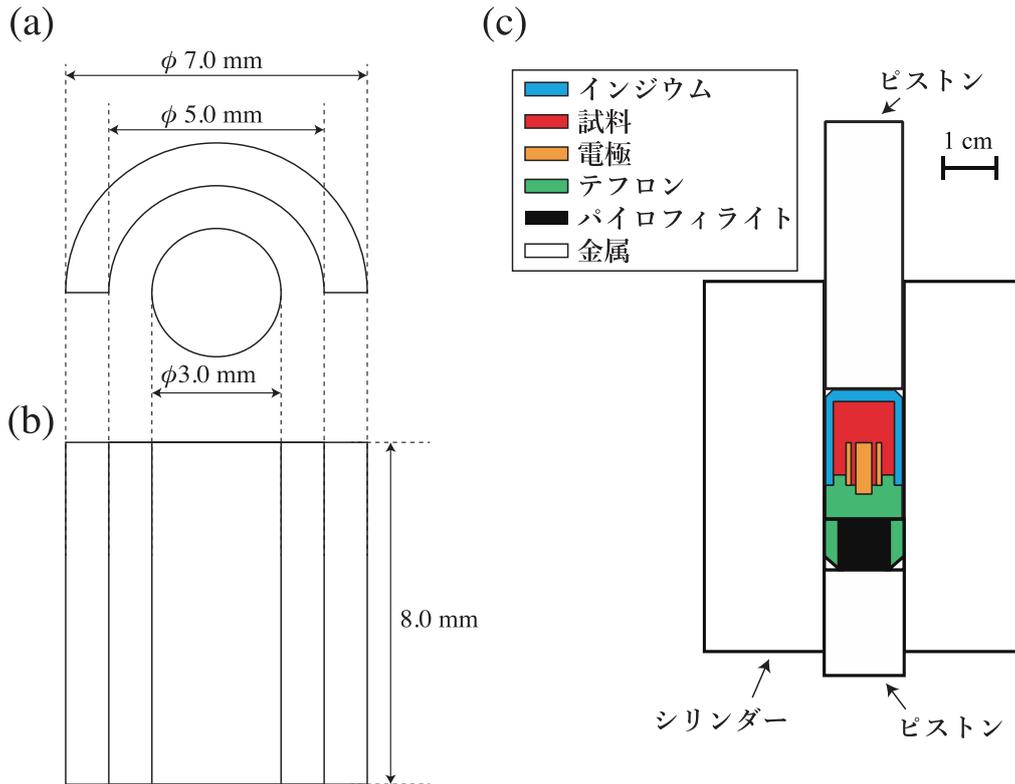


図 1 開発した切り欠き電極の (a) 上面図, (b) 正面図と (c) ピストンシリンダー型圧力容器に収められた電極, 試料, 試料容器の模式図. 中心の円柱の電極が中心導体, 外側の縦割された円筒の電極が外部導体である.

した. 試料容器をピストンシリンダー型の圧力容器に収め, 油圧プレスによりピストンに加える荷重をコントロールして試料に圧力を加えた. 具体的には 230 K において, 圧力を 0.9 MPa/sec の速さで 0.05 GPa から 1.0 GPa まで加圧スキャンし, 0.5 分放置した後, 同じ速さで 1.0 GPa から 0.05 GPa まで減圧スキャンした. 圧力スキャン中, ピストンの変位と周波数 ( $f$ ) 1 MHz でのインピーダンスを連続的に測定した. インピーダンスの測定には Solartron 社製の SI1260 を使用した. 温度は液体窒素とヒーターを用いて  $230 \text{ K} \pm 0.5^\circ\text{C}$  の範囲に調整した. 切り欠き電極の比較対象として同じ高さ, 内部導体の直径, 外部導体の外径と内径で, 切り欠きのない同軸円筒型電極を用いて同様の実験を行った. 切り欠きのない電極を「円筒電極」と呼ぶ. また, 圧力をスキャンする測定に加えて, 切り欠き電極を用いて 230 K, 0.62 GPa における ice V と, 230 K, 0.20 GPa における ice II のインピーダンスの周波数依存性を 1 Hz から 10 MHz で周波数掃引し測定した.

図 2 に氷の圧力温度相図を示す. 氷は現在確認されているだけで 17 種類の結晶多形が存在する [5]. 本研究では 1 気圧での安定相である ice Ih と準安定相である ice Ic 以外の結晶形を高圧氷と呼ぶ. 本研究で実施したインピーダンスの圧力スキャン測定の経路を赤線で示した. 230 K では試料は圧力に応じて ice Ih, ice II, ice V, ice VI になることが期待される. 高圧氷を 1 気圧に減圧して得られる氷は ice Ic になることが知られているが, 230 K では ice Ic は不安定であるため直ちに ice Ih に転移する [6]. よって, 測定の始点と終点で試料は ice Ih になる.

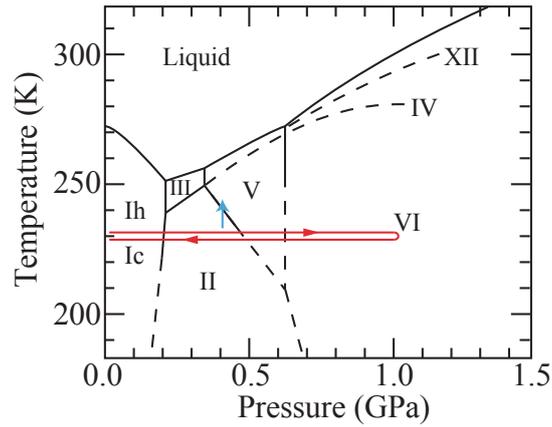


図2 水と氷の相図. [5] 赤線は本研究の圧力スキャン測定の経路を示している. 青色の矢印は圧縮による温度の上昇を模式的に示した.

### 3 結果と考察

切り欠き電極の高さ方向に垂直な断面の電界分布を数値計算により求め、その結果を図3に示した. 図中の白色の部分が高電位, 黒色の部分が電位ゼロである. 試料容器は金属製であり, 電気的に接地されているため, その部分は電位ゼロとして計算した. また, カラーバーの数値は任意単位である. 図3より, 中心導体と外部導体の隙間の電界強度が他の領域と比較して著しく高いことがわかる. このことから, 切り欠き電極を用いることで中心導体と外部導体の隙間に位置する試料のインピーダンスが計測されると考えられる.

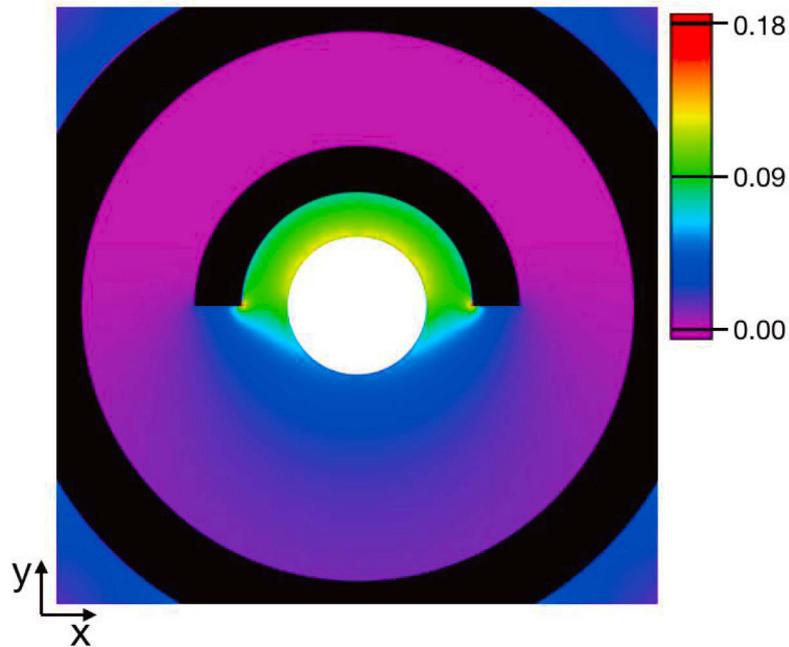


図3 開発した切り欠き電極の電界分布の上面図. 白色で示した部分が高電位, 黒色の部分が電位ゼロである. 最も外周の黒色の部分は電気的に接地した金属製の容器である. カラーバーの数値は任意単位である.

次に、試料と切り欠き電極もしくは円筒電極が封入された試料容器の体積の圧力依存性について述べる。図4(a)に圧力スキャン測定により得られたピストンの変位 ( $d$ ) の圧力依存性を示す。 $d$  の変化は試料の体積変化に関係している。試料量が切り欠き電極と円筒電極で異なるため、縦軸のスケールを見やすさのため調整した。始点を白抜き丸プロット、終点を×プロットで示した。2種類どちらの電極を用いてもほぼ同じ圧力で同様な応答を示すことから、 $d$  の圧力依存性について電極の違いは議論しない。

まず加圧過程に注目する。0.28 GPa, 0.41 GPa, 0.79 GPa で急激な  $d$  の変化が観測された。次に減圧過程に注目する。0.54 GPa, 0.27 GPa, 0.15 GPa で急激な  $d$  の変化が観測された。これらの  $d$  の急激な変化が始まる圧力を  $d$  から求めた転移圧力として  $P_d$  と定義する。相図との比較から、急激な  $d$  の変化は、加圧過程、減圧過程のどちらにおいても、低圧側から ice Ih と ice II の間、ice II と ice V の間、ice V と ice VI の間の相転移に対応していることがわかる。加圧過程と減圧過程で  $P_d$  が異なるのはピストンとシリンダーの摩擦によるものと考えられる。加圧過程と減圧過程の  $P_d$  から  $(P_{d \text{ 減圧}} + P_{d \text{ 加圧}})/2$  として中間圧力を求めた。表1に加圧過程、減圧過程の  $P_d$  とそれらの中間圧力、相図から求めた相転移圧力、 $P_T$  をまとめた。表1に示すように、 $P_d$  の中間圧力が  $P_T$  とおおむね一致した。

次に、切り欠き電極もしくは円筒電極で測定された水の電気的な性質の圧力依存性と電極の違いが測

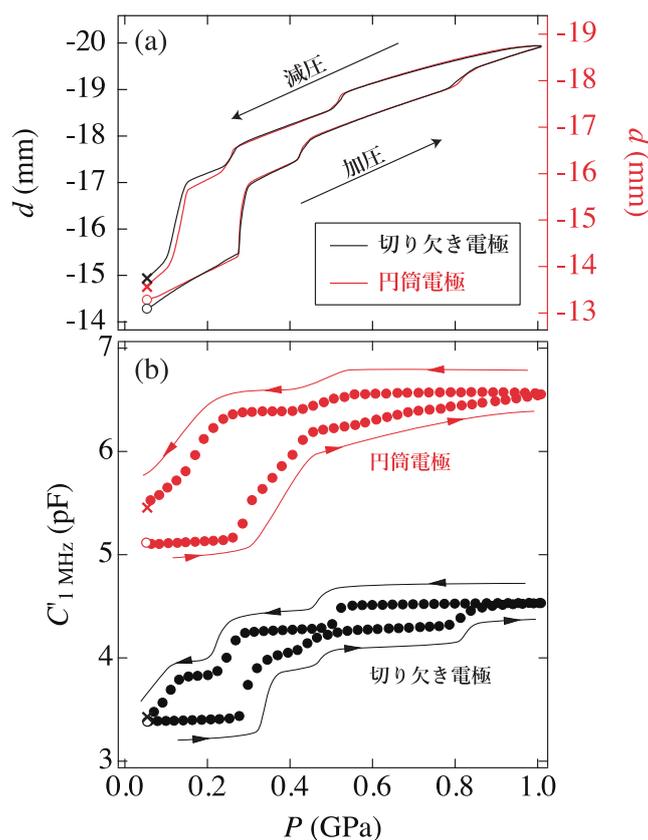


図4 (a) ピストン変位と (b) 1 MHz における複素キャパシタンスの実数部の圧力依存性. 黒色のデータは切り欠き電極, 赤色のデータは円筒電極の測定結果を示す. ピストン変位のデータは見やすさのため2つのデータの縦軸のスケールを調整した. 圧力スキャンの始点と終点をそれぞれ白抜き丸と×プロットで示した.

表 1 ピストンの変位, 相図, 複素キャパシタンスの実数部の不連続な変化から求めた相転移圧力.

	相転移圧力 (GPa)									
	$P_d$			$P_T$ [5]	$P_C$					
					円筒電極			切り欠き電極		
	加圧	減圧	中間	加圧	減圧	中間	加圧	減圧	中間	
ice Ih $\leftrightarrow$ ice II	0.28	0.15	0.22	0.20	0.26	n/a	n/a	0.28	0.13	0.21
ice II $\leftrightarrow$ ice V	0.41	0.27	0.34	0.48	0.56	0.26	0.48	0.42	0.29	0.36
ice V $\leftrightarrow$ ice VI	0.79	0.54	0.67	0.62	n/a	0.51	n/a	0.79	0.52	0.66

定データに与える影響について議論する. 図 4(b) に圧力スキャン測定により得られた 1 MHz でのインピーダンスから求めた複素キャパシタンスの実数部 ( $C'_{1\text{MHz}}$ ) の圧力依存性を示す.  $C'$  は複素誘電率の実数部 ( $\epsilon'$ ) とほぼ比例関係にある. 図 4(a) と同様に始点は白抜き丸プロット, 終点は×プロットで示した.

切り欠き電極の測定結果について述べる. 加圧過程において,  $C'_{1\text{MHz}}$  は 0.28 GPa, 0.42 GPa, 0.79 GPa で急激に変化した. 減圧過程では  $C'_{1\text{MHz}}$  は 0.52 GPa, 0.29 GPa, 0.13 GPa で急激に変化した. 始点と終点で  $C'_{1\text{MHz}}$  がよく一致した.

次に円筒電極の測定結果について述べる. 加圧過程において,  $C'_{1\text{MHz}}$  は 0.26 GPa と 0.51 GPa で急激に変化した. さらに加圧すると緩やかに  $C'_{1\text{MHz}}$  は増加したが急激な変化は観測されなかった. 減圧過程では  $C'_{1\text{MHz}}$  は 0.51 GPa と 0.26 GPa で急激に変化した. 始点と終点で  $C'_{1\text{MHz}}$  が一致しなかった.

2 つの電極で得られた  $C'_{1\text{MHz}}$  の軌跡を比較すると, 切り欠き電極の  $C'_{1\text{MHz}}$  の軌跡は円筒電極の  $C'_{1\text{MHz}}$  の軌跡と比較して試料の相転移に伴う急激な変化が明瞭に現れた. 図 4(b) の複素誘電率の実数部 ( $C'_{1\text{MHz}}$ ) の急激な変化から求めた転移圧力を  $P_C$  と定義する. 切り欠き電極の  $P_C$  と  $P_d$  は, ice II から ice V への転移圧力を除いて, おおむね一致した. ice II から ice V への転移圧力が一致しない理由は, 後で議論するが, ice II に ice V が混在したことが原因であると考えられる. 一方, 円筒電極の  $P_C$  と  $P_d$  は, 減圧過程の ice V から ice II への相転移を除いて, 一致しなかった. また, 図 4(a) と図 4(b) から, 切り欠き電極の  $C'_{1\text{MHz}}$  の変化は円筒電極の  $C'_{1\text{MHz}}$  の変化と異なり,  $d$  の変化によく追従していることがわかる. これらのことから, 切り欠き電極内部の試料は円筒電極内部の試料と比較して圧力の変化に鋭敏に応答している事がわかった. これは切り欠き電極は円筒電極よりも良好な静水圧性を示すことを意味している. また, 加圧過程での 0.9 GPa から 1.0 GPa の圧力範囲で, 切り欠き電極で測定した  $C'_{1\text{MHz}}$  はほぼ一定であった. これは加圧過程の ice V から ice VI への  $P_C$  (0.79 GPa) 付近で電極内部の試料が完全に相転移したことを意味している. 従来用いられてきた円筒同軸型電極では電極内部の ice V が ice VI へ完全に相転移するために数時間の待ち時間を要していた [3] のに対し, 切り欠き電極では待ち時間が極端に短いことが示された.

次に, 電極の特性値として切り欠き電極の幾何容量 ( $C_0$  切り欠き) と浮遊容量 ( $C_{\text{stray}}$  切り欠き) を見積もる. 図 5 の横軸に高周波誘電率 ( $\epsilon_\infty$ ) の文献値を, 縦軸に  $C'_{1\text{MHz}}$  を示した. Ice Ih, ice II, ice V, ice VI の  $\epsilon_\infty$  は温度, 圧力にあまり依存しないことが報告されている [7, 8]. プロットは低誘電率側から順番に ice Ih, ice II, ice V, ice VI のデータである. 黒色と赤色のプロットは加圧過程, 減圧過程において, 試料が十分に相転移したと考えられる圧力での  $C'_{1\text{MHz}}$  をプロットした. 青色のプロットは ice II と ice V のインピーダンスの周波数依存性から  $C'_{1\text{MHz}}$  を算出しプロットした. 加圧過程の ice II のデータを除いて, すべてのデータが一つの直線上にプロットされた. よって, 減圧過程のプロットに対し直線を用いたカーブフィッティングを行い, 得られた直線の傾きと切片から,  $C_0$  切り欠き は 0.56 pF,  $C_{\text{stray}}$  切り欠き は 1.7 pF と決定した. 一方で, 同じサイズの円筒電極 (外部導体の内径  $a = 5.0$  mm, 中

心導体の外径  $b = 3.0 \text{ mm}$ , 高さ  $l = 8.0 \text{ mm}$  の幾何容量 ( $C_0$  円筒) を計算すると  $C_0$  円筒  $= 0.87 \text{ pF}$  となる. 切り欠き電極の有効な測定範囲が円筒電極の測定範囲の半分であることと, 切り欠き電極の外部導体の半円の端の効果が無視できないことを考えれば,  $C_0$  切り欠き の値が  $C_0$  円筒 の値の  $1/2$  より少し大きい値であることは矛盾していない. 加圧過程の ice II の  $C'_{1 \text{ MHz}}$  が直線から上方に大きく離れた原因として, 急激な圧縮による発熱により瞬間的に電極内部の試料の局所的な温度が上昇 (図 3 中, 青色の矢印の方向) し,  $\epsilon_\infty$  の小さな ice II が部分的に  $\epsilon_\infty$  の大きな ice V に相転移したことが考えられる.

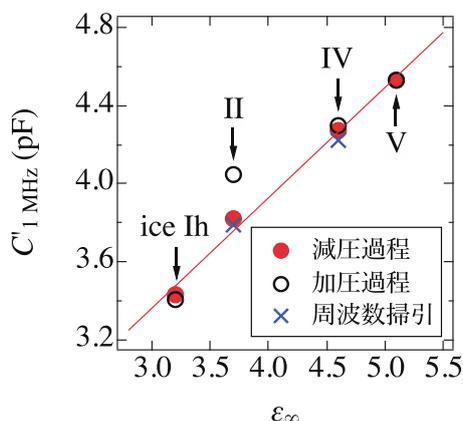


図 5 ice Ih, ice II, ice V, ice VI の 1 MHz における複素キャパシタンスの実数部と高周波誘電率の関係. 黒色, 赤色, 青色のプロットはそれぞれ加圧過程, 減圧過程, 周波数掃引により得られたデータを示す. 赤色の直線は減圧過程のデータに対し, 最小二乗法により描いた.

最後に, 切り欠き電極をさらに詳しく評価するため, ice II (0.20 GPa, 230 K) と ice V (0.62 GPa, 230 K) について, 周波数掃引により測定したインピーダンスと  $C_0$  切り欠き,  $C_{\text{stray}}$  切り欠き から算出した複素誘電率の周波数依存性を図 6 に示した. 図 6 には 230 K, 0.61 GPa での ice V の緩和強度, 緩和時間, 高周波側の誘電率の文献値 [9] から再現した複素誘電率の周波数依存性と, 230 K, 0.23 GPa での ice II の誘電率の周波数依存性の文献値 [8] を線で示した. 図 6 に示されるように, 300 Hz から 5 MHz の周波数範囲で測定値と文献値がよく一致した. 300 Hz 以下の周波数での測定値と文献値の不一致は, 電極分極と直流電気伝導もしくは, 測定装置から電極に至るまでのケーブル部分に起因するシステムティックなエラーによるものと考えられる. 5 MHz 以上の周波数での測定値と文献値の不一致

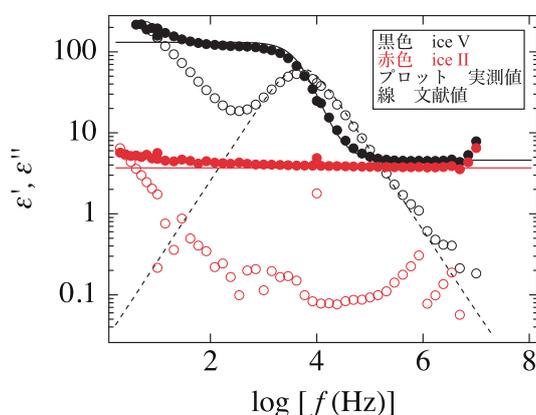


図 6 230 K, 0.62 GPa における ice V と 230 K, 0.20 GPa における ice II の複素誘電率の周波数依存性. 線は 230 K, 0.23 GPa における ice II [8] と 230 K, 0.61 GPa における ice V [9] の複素誘電率の周波数依存性の文献値である. 塗りつぶしのプロットと実線は実数部, 白抜きのプロットと点線は虚数部を示す.

は測定装置から電極に至るまでのケーブル部分に起因するシステムティックなエラーが原因であると考えられる。また、ice II は誘電的に不活性であるため、複素誘電率の虚数部の文献値 [7] は 0 であるが、測定値は 0 ではなかった。この不一致はノイズや電流計の時定数に起因するシステムティックなエラーによるものと考えられる。算出された ice V の静的誘電率 (117) は文献値 (131.6) [9] と比較すると 10% 小さな値であった。本研究で開発した切り欠き電極は Yamane らが開発した平行平板型電極の誤差 (25%) よりも小さな誤差で誘電率を測定できることが示された。よって、約 1 GPa までの高圧力下で、切り欠き電極は複素誘電率の周波数依存性の測定に有効であることが示された。また、この結果から  $C_0$  切り欠き と  $C_{\text{stray}}$  切り欠き を決定する際に高圧氷の高周波誘電率に加えて静的誘電率も使用することで、さらに正確な測定が可能になると考えられる。

#### 4 まとめ

高圧力下での誘電分光測定のために、同軸円筒形電極の外部導体を切り欠いた電極を新たに開発した。これを評価するために、230 K、圧力範囲 0.05 GPa から 1.0 GPa における様々な氷の 1 MHz でのインピーダンスと、230 K、0.20 GPa での ice II、230 K、0.62 GPa での ice V のインピーダンスの周波数依存性を測定した。その結果、本研究で開発した電極は、従来使用されてきた同軸円筒形電極と比較して電極内部の静水圧性が向上したこと、約 1 GPa までの高圧力下での複素誘電率の周波数依存性を誤差 10% 程度で測定できることが示された。

#### 謝辞

氷の高圧力実験について助言をくださった国立研究開発法人物質・材料研究機構の三島修氏に感謝する。本研究の一部は JSPS 科研費 16K05522 の助成を受けて遂行された。

#### 参考文献

- [1] 毛利 信男, 村田 恵三, 上床 美也, 高橋 博樹 編, “高圧技術ハンドブック” 丸善出版, 2007.
- [2] F. Kremer and A. Schönhal (Eds.), “Broadband Dielectric Spectroscopy” Springer, 2003.
- [3] G. P. Johari, *Dielectric properties of ice VI at low temperatures*, J. Chem. Phys. **64**, (1976), 4484–4489.
- [4] R. Yamane, K. Komatsu, and H. Kagi, *Note: Development of a new Bridgman-type high pressure cell for accurate dielectric measurements*, Rev. Sci. Inst. **88** (2017), 046104.
- [5] C. G. Salzmann, *Advances in the experimental exploration of water’s phase diagram*, J. Chem. Phys., **150** (2019), 060901.
- [6] K. Komatsu, S. Machida, F. Noritake, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, R. Yamane, K. Yamashita, and H. Kagi, *Ice  $I_c$  without stacking disorder by evacuating hydrogen from hydrogen hydrate*, Nat. Commun., **11** (2020), 464.
- [7] G. J. Wilson, R. K. Chan, D. W. Davidson, and E. Whalley, *Dielectric Properties of Ices II, III, V, and VI*, J. Chem. Phys., **43** (1965), 2362–2370.
- [8] E. Whalley, J. B. R. Heath, and D. W. Davidson, *Ice IX: An Antiferroelectric Phase Related to Ice III*, J. Chem. Phys., **48** (1968), 2384–2391.
- [9] G. P. Johari and E. Whalley, *The dielectric relaxation time of ice V, its partial anti-ferroelectric ordering and the role of Bjerrum defects*, J. Chem. Phys. **115** (2001), 3274–3280.

## 広帯域誘電分光法による氷結した ウシ血清アルブミン水溶液の氷の分子運動

塚原達也<sup>1</sup>, 佐々木海渡<sup>2,3</sup>, 喜多理王<sup>2,3</sup>, 新屋敷直木<sup>\*2,3</sup>

<sup>1</sup>東海大学大学院 理学研究科 物理学専攻  
〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1

<sup>2</sup>東海大学 理学部 物理学科

<sup>3</sup>東海大学 マイクロ・ナノ研究開発センター

(2020年9月24日受付；2020年12月7日受理)

## Dynamics of Ice in Frozen Bovine Serum Albumin-Water Mixtures Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy

by

Tatsuya TSUKAHARA<sup>1</sup>, Kaito SASAKI<sup>2,3</sup>, Rio KITA<sup>2,3</sup> and Naoki SHINYASHIKI<sup>\*2,3</sup>

<sup>1</sup>*Course of Physics, Graduate School of Science, Tokai University  
4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa, 259-1292, Japan*

<sup>2</sup>*Department of Physics, School of Science, Tokai University*

<sup>3</sup>*Micro/Nano Technology Center, Tokai University*

<sup>\*</sup>Corresponding author: E-mail: naoki-ko@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(Received on Sept. 24, 2020; accepted on Dec. 7, 2020)

## Abstract

To study the dynamics of ice, broadband dielectric spectroscopy measurements were performed on partially crystallized bovine serum albumin (BSA)-water mixtures with BSA concentrations of 2–10 wt.% at temperatures between 123 and 298 K. Three dielectric relaxation processes I, II, and H were observed. The process I originates from ice and, the process II seems to originate from two factors of hydrated BSA and interfacial polarization. The process H has extremely low activation energy and it cannot be identified. The relaxation process of ice is composed of three processes in 5 wt.% and 10 wt.% BSA-water mixtures and that composed of four processes in 2 wt.% BSA-water mixture. The activation energy of the ice process at the lowest frequency side did not change at temperatures below 233 K in 2 wt.% BSA-water mixture. However, the activation energies of other ice processes at higher frequency side change at a temperature lower than 233 K. The variation of water BSA interactions bring about a variety of ice mobility and different temperature dependence of relaxation times.

Keywords: broadband dielectric spectroscopy; bovine serum albumin; relaxation; ice

## 1 緒言

地表に最も多く存在する液体である水は、私たちの身体では非常に重要な役割を果たしている。私たちの身体の構成は約 60 % の水と生体高分子であるタンパク質が約 15 % であり、水とタンパク質で 3/4 を占めていることが一般的に知られている。水は生体高分子が三次元構造を保つのに重要な役割を担っていると同時に、液体の水の中に存在することによって生体高分子の構造は熱運動による構造揺らぎを伴ってその機能が発現することができる。そのため、生体高分子の 1 つであるタンパク質は脱水された状態では生理的な機能を発現しない。生体高分子の構造と機能の関係は多く解明されているが、水分子運動、タンパク質の構造揺らぎ、および機能発現の関係は未解明な点が多い。

高分子水溶液の分子運動の観測手法は中性子散乱法や核磁気共鳴法、熱力学的手法、光散乱法など様々なものがある。これらの観測手法の中で我々が用いた広帯域誘電分光法 (broadband dielectric spectroscopy: BDS) は最も広い範囲の周波数域、時間領域を測定することができる。BDS は、 $\mu\text{Hz}$  から  $\text{THz}$  の広い周波数範囲の誘電率を測定することが可能であり、緩和時間としてはおよそ  $10^6$  秒から  $10^{-12}$  秒までの広い時間領域で誘電緩和を観測することができる [1]。この観測時間域は高分子水溶液では緩和時間が大きい高分子の分子運動と緩和時間が小さい水の分子運動の両方を、同時に広い温度範囲で観測することができる唯一の方法である。

純水の氷の誘電緩和に関する研究は広く行われている。純水の氷の誘電緩和は誘電損失ピークが 1 つ観測される。氷の緩和の緩和時間はその温度依存性が全く異なる代表的な観測例が 2 つある。1 つは Auty らが観測した氷の緩和である。Auty らが観測した氷の緩和の緩和時間は観測された 273 K–208 K の温度範囲でみかけの活性化エネルギー、 $E_a$  が一定の Arrhenius 型の温度依存性を示す [2]。一方、Johari らが観測した氷の緩和の緩和時間は、240 K 以上、240–170 K、および 170 K 以下の 3 つの温度域で異なった  $E_a$  を示した [3]。240 K 以上の最も高温域の  $E_a$  は 53.2 kJ/mol、240–170 K の中間の温度域では 18.8 kJ/mol、170 K 以下の低温域では 46.4 kJ/mol と報告された [3]。本論文では  $E_a$  が変化しない氷の緩和の緩和時間の温度依存性を Auty 型、 $E_a$  が変化する氷の緩和の緩和時間の温度依存性を Johari 型と述べる。我々は氷の緩和の緩和時間の温度依存性が氷の調整方法に依存することを報告した [4]。電極に純水を詰めた状態で温度を 5 K/min で下げ氷結させた氷の緩和の緩和時間の温度依存

性は Johari 型であった。一方、純水を 265 K で攪拌しながら氷結させた氷の緩和の緩和時間の温度依存性は Auty 型を示した。これらの緩和時間の温度依存性の違いは、氷の中の配向欠陥と水中に混在するイオンなどの不純物による格子欠陥の違いが原因であると考えられている [4]。Bjerrum は氷の配向欠陥として隣り合った 2 つの水分子の酸素間に 2 個の水素が存在する D 欠陥と、水素が存在しない L 欠陥による格子欠陥が誘電緩和機構に関係していると説明した [5]。氷の中の水分子の回転による D, L 欠陥の生成消滅の  $E_a$  は 54.4–56.1 kJ/mol と見積もられており、Auty が報告した  $E_a$  や Johari 型の氷の 240 K 以上における  $E_a$  とよく一致する。一方、KOH や HCl がドープされた氷の誘電緩和に関する研究では、氷の緩和の緩和時間の  $E_a$  は 31 kJ/mol であることが報告された [6]。これらの考えに基づき、水を攪拌すると結晶化が時間をかけて進行することで不純物が氷の結晶の成長過程で排除され、氷の結晶に含まれる不純物が少なくなることで Auty 型の緩和時間の温度依存性を示す氷が生成されると考えた [4]。一方、急速な結晶化により不純物が氷の結晶中から排除されにくい場合、イオンによる格子欠陥が氷に多く含まれ、中間の温度域で  $E_a$  が小さくなる Johari 型の緩和時間の温度依存性を示す氷が生成されたと考えられた [4, 7]。

我々は Poly-vinylpyrrolidone (PVP) をはじめとする合成高分子 [8–10]、氷結点以下で液体のまま存在する水（不凍水）の保有量が多いゼラチンや免疫染色など生化学の分野で多く応用されているウシ血清アルブミン (bovine serum albumin: BSA) などの生体高分子 [11–16] の水溶液の 273 K 以下で観測された誘電緩和に関する研究を行ってきた。ウシ血清アルブミンは球状タンパク質の中で、比較的、構造が単純で、安価に精製された試料を入手できることから、球状タンパク質の分子運動の研究に用いられてきた代表的な球状タンパク質の 1 つである。273 K 以下の温度の水溶液は溶質濃度が低く氷結する系と溶質濃度が高い氷結しない系に分けることが出来る。氷結した水溶液中では氷が氷結した氷相と、氷結していない濃縮溶液相の 2 つの相に分離する。氷結した高分子水溶液の誘電率を BDS で測定すると主に高分子の緩和、氷の緩和、不凍水の緩和の 3 種類の緩和が観測される。氷の緩和は氷の相で起こり、高分子と不凍水の緩和は氷結していない濃縮溶液相に含まれる高分子と水に起因する [7–16]。さらに電極分極および氷相と濃縮溶液相の 2 相が存在することによる界面分極や、直流電気伝導 (dc) 成分などの影響も同時に観測される。氷結した BSA 濃度 40 および 20 wt.% の BSA 水溶液 [13]、ゼラチン濃度 10–50 wt.% のゼラチン水溶液 [11] においても、同様に氷、溶質である BSA やゼラチン、および不凍水の分子運動に起因する 3 種類の緩和が観測された。BSA 水溶液において氷の緩和の緩和時間は Johari 型の温度依存性を示した。またゼラチン濃度が 10 wt.% 以上のゼラチン水溶液で観測された氷の緩和は、単一の緩和で明確な誘電損失ピークが 1 つ観測され、Auty 型の緩和時間の温度依存性を示した。純水の氷、もしくは水溶液中の氷の緩和の緩和時間の温度依存性は Johari 型になる場合が多いが、ゼラチン濃度 10 wt.% 以上のゼラチン水溶液の氷の緩和時間は Auty 型であるため、ゼラチン濃度 10 wt.% 以下の低ゼラチン濃度水溶液を用い氷の緩和の緩和時間の温度依存性が Auty 型から Johari 型に変化する過程を調べた。1–5 wt.% ゼラチン水溶液の BDS 測定を行ったところ、氷の緩和が 4 つ観測された [12]。4 つの氷の緩和の中で、最も低周波側の氷の緩和の緩和時間の温度依存性は Auty 型を示し、他は Johari 型を示した。これらの研究により 10 wt.% 以上のゼラチン濃度のゼラチン水溶液で氷の緩和の緩和時間の温度依存性が Auty 型を示す原因として、ゼラチンのゲルネットワークが氷の拡散を阻害するため氷がゆっくりと成長し、不純物の少ない氷が生成されたと解釈された [11, 12]。

以前観測した 20 および 40 wt.% BSA 水溶液では、明確な氷の緩和のピークは 1 つしか観測されていないが、複数の緩和を仮定しないと氷の緩和をうまく再現することができなかった [13]。また、低温で氷結しない PVP 濃度 60 wt.% 以上、および氷結した 50 wt.% 以下の PVP 水溶液の氷の緩和と不凍水の緩和を比較し、180 K 以上の氷結した PVP 水溶液では氷の緩和と不凍水の緩和が異なる周波数域に観測されるが、180 K 以下では不凍水の緩和は氷の緩和に隠れて見えなくなることが明らかにさ

れた [8]. さらに前述のゼラチン濃度 5 wt.% 以下のゼラチン水溶液では水の緩和が複数観測されている [12]. この結果をふまえると以前報告された氷結した BSA 水溶液で不凍水に起因すると解釈された緩和 [13] が水の緩和である可能性があると考えることができる. また 1–5 wt.% ゼラチン水溶液と同様に BSA 水溶液にも低濃度で水の緩和が複数観測されることが予想される. 本研究では BSA 水溶液の BDS 測定を行い, 複数の水の緩和を観測し, この複数の水の緩和の特徴を明らかにする.

## 2 実験方法

BSA 水溶液は, 溶質に Sigma Aldrich 社製の分子量が約 66,000 の BSA, 溶媒に Merck Millipore 社製の超純水製造装置 Simplicity UV によって精製された比抵抗  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  の純水を用いた. BSA は入手したものをそのまま純水と混合し, 2, 5, 10 wt.% BSA 水溶液を調製した. 電極は同軸円筒型の電極を使用した. 誘電率が既知の Air, Acetone, Methanol, 純水を用い, 電極の幾何容量  $C_0 = 4.80 \pm 0.05 \text{ pF}$  と, 浮遊容量  $C_{stray} = 2.73 \pm 0.07 \text{ pF}$  を求めた. BDS 測定装置は Novocontrol 社製の Alpha-A Analyzer を用い, 周波数域 10 mHz–10 MHz で BSA 水溶液の複素誘電率を測定した. 試料が充填された電極を  $10 \text{ K degree/min}$  の冷却速度で温度を下げ, BDS 測定を行う温度に達し,  $\pm 0.01 \text{ K}$  以下の温度範囲の変動で約 20 分間放置した後, BDS 測定を開始した. 298 K–123 K の範囲において 5 K 刻みで純水および BSA 水溶液の BDS 測定を行った.

## 3 結果と考察

図 1 に 10 wt.% BSA 水溶液の 298 K–123 K の温度範囲の 5 K 毎の複素誘電率の周波数依存性を示す. 測定した温度域で最も高温で得られた 298 K の複素誘電率が高周波側で水の誘電率の大きな値を示し, 1 MHz 以下の周波数域で電極分極が観測され, 温度の低下とともに低周波側にシフトする. 特に大きな変化が 263 K と 258 K の間で観測される. 263 K において, 40 mHz から 30 mHz の間で誘電率が大きく低下した. これは降温過程で BDS 測定を行っているため, BSA 水溶液が過冷却になり, 263 K において 40 mHz から 30 mHz の誘電率測定中に氷結したと考えられる. また BSA 水溶液が氷結した 258 K 以下の各温度では誘電率の周波数依存性は連続的であり, また各温度の誘電率の間に大きな差はなく連続的に変化しているため, さらなる急激な氷結は起こっていない. BSA 水溶液が氷結した状態の 258 K において 10 kHz 付近と 300 Hz 付近に 2 つの緩和が観測され, 高周波側から I 緩和, II 緩和とする. 実部において II 緩和の低周波側は周波数の低下とともにさらに誘電率が大きくなるがこれは電極分極である. I 緩和と II 緩和は温度の低下とともに低周波側にシフトする. さらに 168 K において特に虚数部で認識しやすいが I 緩和の高周波側に観測された小さな緩和を H 緩和とする. H 緩和は I, II 緩和と異なり, 温度の低下にともなう低周波側への移動が非常に小さい. 2 wt.% および 5 wt.% BSA 水溶液の複素誘電率においても I, II, H 緩和を観測した. 実部では II 緩和と電極分極はそれぞれが確認できるが, 虚数部の低周波側は dc 成分と電極分極の影響が大きく II 緩和の誘電損失ピークはこれらに隠れて確認することができない. 200 K 以下の温度では I 緩和の誘電損失ピークを確認できるが, 200 K から 258 K では大きな dc 成分や電極分極などの影響により, I 緩和の誘電損失ピークを確認することが出来ない.

次に, 173 K 以下で明確に観測される I 緩和に注目する. 図 2 に BDS 測定を行ったすべての濃度の BSA 水溶液および純水の氷の 168 K, 158 K, 148 K の複素誘電率の虚数部の周波数依存性を示す. 純水の氷の緩和は温度の低下とともに分布の広がりが見られる. 一方, BSA 水溶液で観測される緩和は 168 K では分布が狭く 1 つの誘電損失ピークが観測されるが, 158 K では緩和の分布が広がり, 148 K

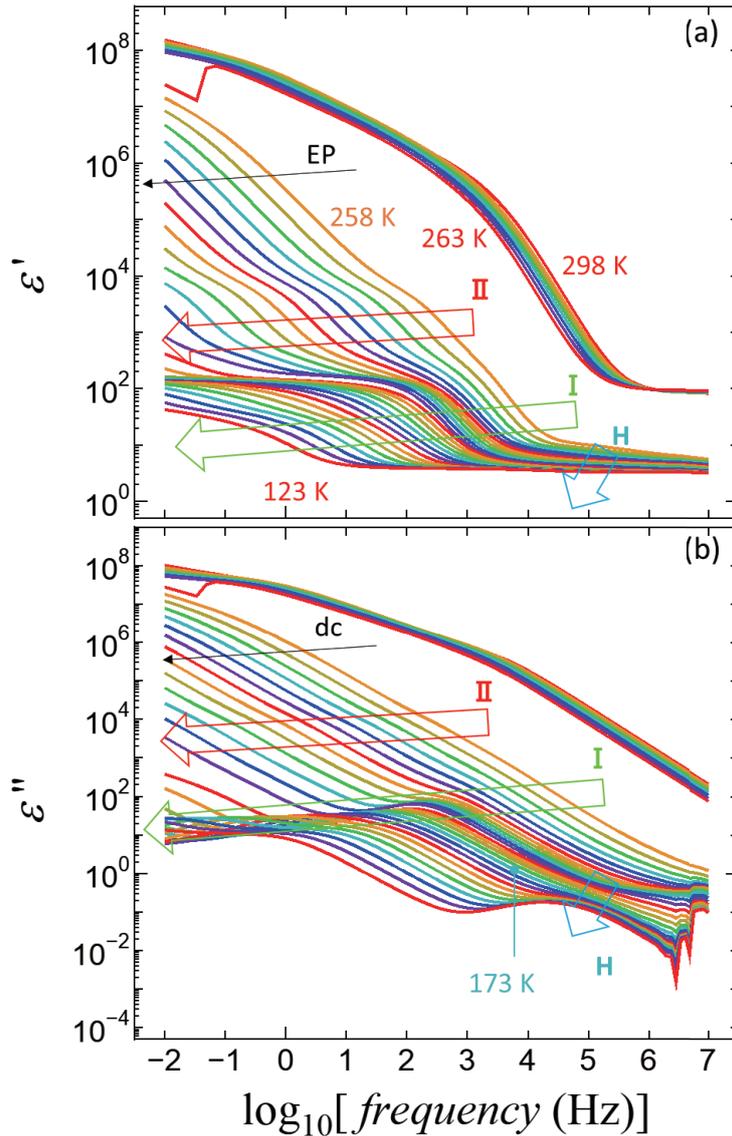


図 1 298 K–123 K (5 K 刻み) の 10 wt.% BSA 水溶液の複素誘電率の (a) 実数部および (b) 虚数部の周波数依存性. 誘電率測定は高温から温度を下げる過程で行った. 緑, 赤, 青の矢印はそれぞれ I 緩和, II 緩和, H 緩和が観測される領域を示す.

ではさらに分布が広がるとともに複数の誘電損失ピークが観測された. この複数の誘電損失ピークは, 10 wt.% と 5 wt.% では低周波側が高く, 2 wt.% では高周波側が高い.

このように複数に分離する I 緩和を特徴づけるため, 観測された複素誘電率に対して式 (1) に示すように複数の Cole-Cole の式 [17] と dc 成分の寄与の足し合わせを仮定し, カーブフィットを行った.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \sum_k \frac{\Delta\epsilon_k}{1 + (i\omega\tau_k)^\beta} + \frac{\sigma}{i\omega\epsilon_0} \quad (1)$$

$\omega$  は角周波数,  $i$  は  $i^2 = -1$  で定義する虚数単位,  $\epsilon_0$  は真空の誘電率,  $\epsilon_\infty$  は緩和の高周波側の誘電率,  $\Delta\epsilon$  は緩和強度,  $\tau$  は緩和時間,  $\beta$  は緩和の対称な広がりを表すパラメータ ( $0 < \beta \leq 1$ ),  $\sigma$  は直流電気伝導度,  $k$  は仮定した緩和を示す.

式 (1) を用いることで全ての濃度および温度で観測された BSA 水溶液の複素誘電率を再現すること

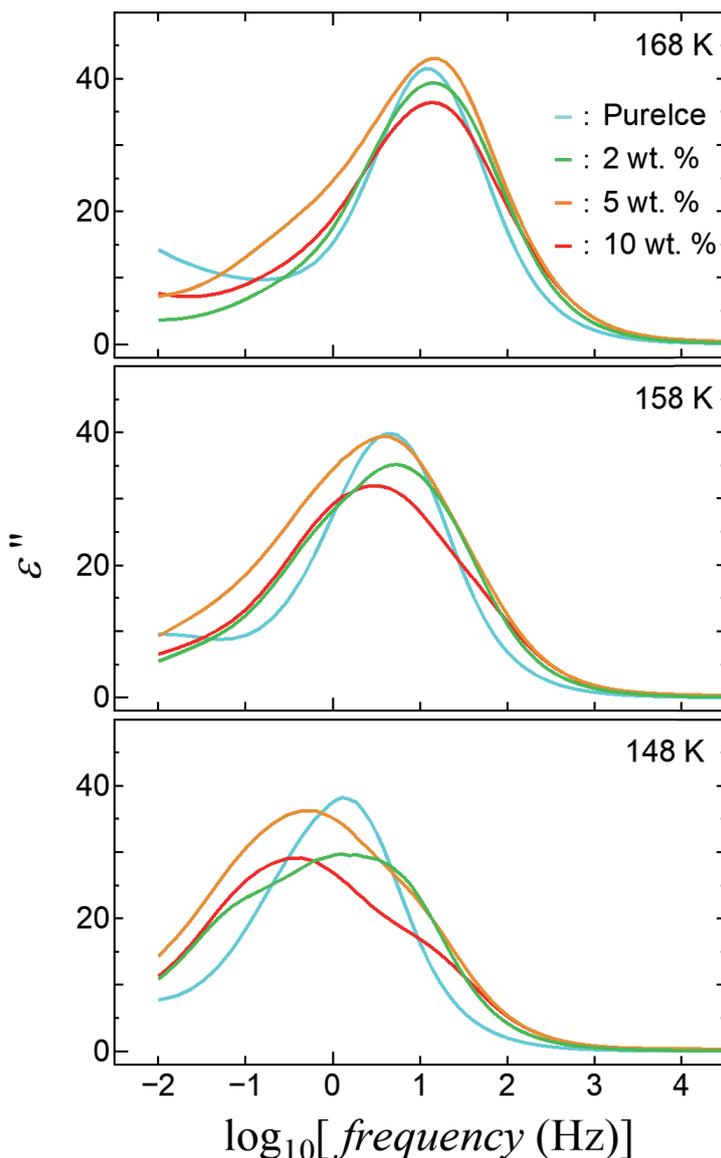


図 2 BSA 水溶液の I 緩和および純水の 168 K, 158 K, 148 K における複素誘電率の虚数部の周波数依存性。曲線の色はそれぞれ純水 (水色) および, 2 wt.% (緑), 5 wt.% (橙), 10 wt.% (赤) BSA 水溶液である。

ができた。約 170 K 以下の温度域で I 緩和を再現するためには複数の緩和を仮定する必要がある。5 および 10 wt.% BSA 水溶液では 3 つ, 2 wt.% BSA 水溶液では 4 つの緩和を仮定することで I 緩和を再現した。この I 緩和を構成する複数の緩和を高周波側から  $I_A, I_B, I_C, I_D$  と称する。図 3 にカーブフィットの例を示す。I 緩和と II 緩和の観測例として 258 K を, また低温域で I 緩和に複数の緩和を仮定した例として 148 K を示した。10 および 2 wt.% BSA 水溶液で観測された複素誘電率をプロットで, 式 (1) で得られた複数の緩和および dc 成分の寄与を曲線で示した。258 K において II 緩和の低周波側に存在する緩和を灰色で示した曲線は電極分極である。148 K においては 10 および 5 wt.% BSA 水溶液では  $I_A, I_B, I_C$  の 3 つ, 2 wt.% BSA 水溶液では  $I_A, I_B, I_C, I_D$  の 4 つを I 緩和を構成する緩和とみなした。詳しくは以下で説明するが, これらの緩和の強度の合計からこのように解釈し, その低周波側の灰色の曲線は I 緩和に起因するものではなく界面分極に起因する緩和であると解釈した。

図 4 に 148 K で観測された純水の氷の緩和と, この緩和を再現したカーブフィットの例を示す。純

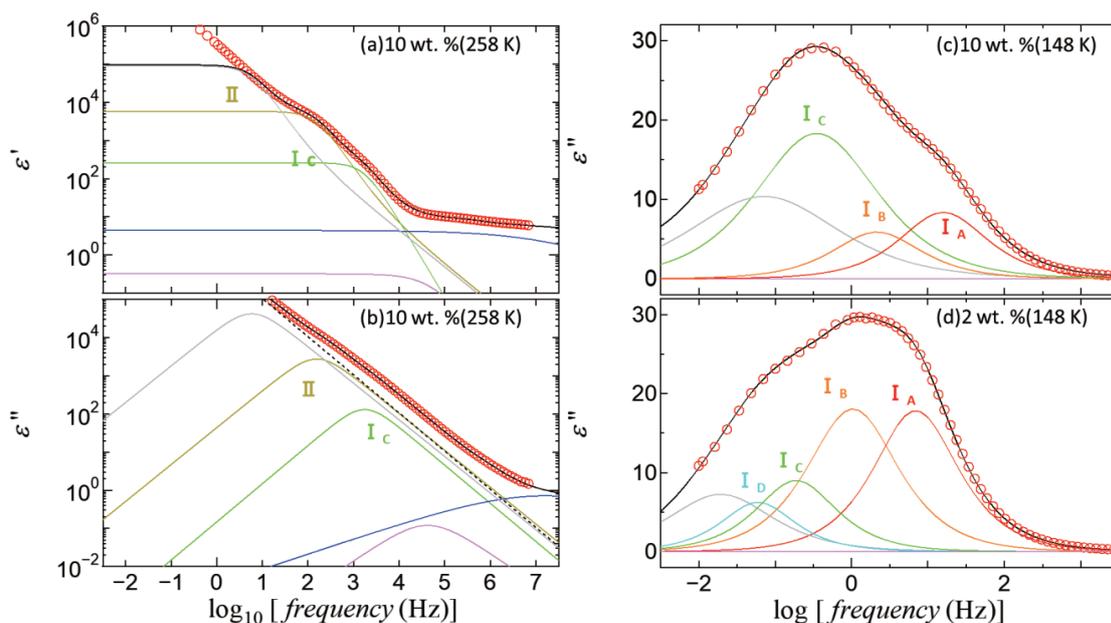


図 3 10 wt.% および 2 wt.% BSA 水溶液の 258 K および 148 K で得られた複素誘電率 (赤いプロット) と、複素誘電率に対し Cole-Cole の式を仮定したカーブフィットで得られた曲線。黄色、桃色の曲線はそれぞれ II 緩和、H 緩和である。258 K では高周波側に不凍水 (青) を仮定した。赤、橙、緑、水色の曲線は I 緩和である。黒色の破線は直流電気伝導成分、灰色の曲線は界面分極である。黒の曲線は仮定した全ての要素の合計である。各パネルの BSA 濃度と温度は (a) 10 wt.% (258 K), (b) 10 wt.% (258 K), (c) 10 wt.% (148 K), (d) 2 wt.% (148 K) である。

水では明確な誘電損失ピークは 1 つのみだが、複素誘電率の周波数依存性を再現するためには 3 つの緩和を仮定する必要がある。高周波側から緩和 h, m, l と称する。しかし、高周波側と低周波側の 2 つの緩和 l と緩和 h は緩和 m の近傍に存在し、緩和 h と l の誘電損失ピークは確認することができない。BDS 測定で得られた複素誘電率を再現するために 3 つの緩和を仮定したが、これらの 3 つの緩和は 1 つの緩和で分布が広がったものとみなすことが妥当であると考えられる。

また図 5 に純水の氷で観測された 3 つの緩和の緩和時間、緩和強度、対称的な広がりを表すパラメータ  $\beta$  の温度依存性を示す。以前 Sasaki ら [4] が観測した、攪拌しながら純水を氷結させて得られた活性化エネルギーの変化を含まない Auty 型の緩和時間の温度依存性を持つ氷 I<sub>hc</sub> と、攪拌なしで純水を氷結させて得られた活性化エネルギーの変化を含む Johari 型の緩和時間の温度依存性を持つ氷 I<sub>ha</sub> の緩和時間を比較のために図 5 に示す。本研究で観測した純水の氷のピークを示す緩和の緩和時間の温度依存性は Johari 型を示し、Sasaki らの氷 I<sub>ha</sub> の緩和時間の温度依存性を再現した。緩和 m の緩和強度は温度の低下とともに減少し、h と l の緩和強度が上昇している。これは氷の緩和の分布が温度の低下とともに広がっていることを示している。青のプロットは h, m, l の緩和強度の合計を示し、温度の低下とともに緩和強度の合計は上昇している。

図 6 に 10 wt.% BSA 水溶液の緩和時間、緩和強度、対称的な広がりを表すパラメータ  $\beta$  の温度依存性を示す。実部でのステップが明確でなく、また誘電損失ピークも観測されていないが、複素誘電率を再現するために仮定した緩和を白抜きのプロットで示す。II 緩和の緩和時間が 100 s になる温度が 200 K であった。この温度は熱測定で観測された BSA のガラス転移温度 [18] とほぼ一致し、また多くのガラス形成物質の構造緩和においても緩和時間が 100 s から 1000 s になる温度が熱測定で決定したガラス転移温度と一致する [12–18]。20 および 40 wt.% BSA 水溶液 [13] でも本研究の II 緩和に相当する

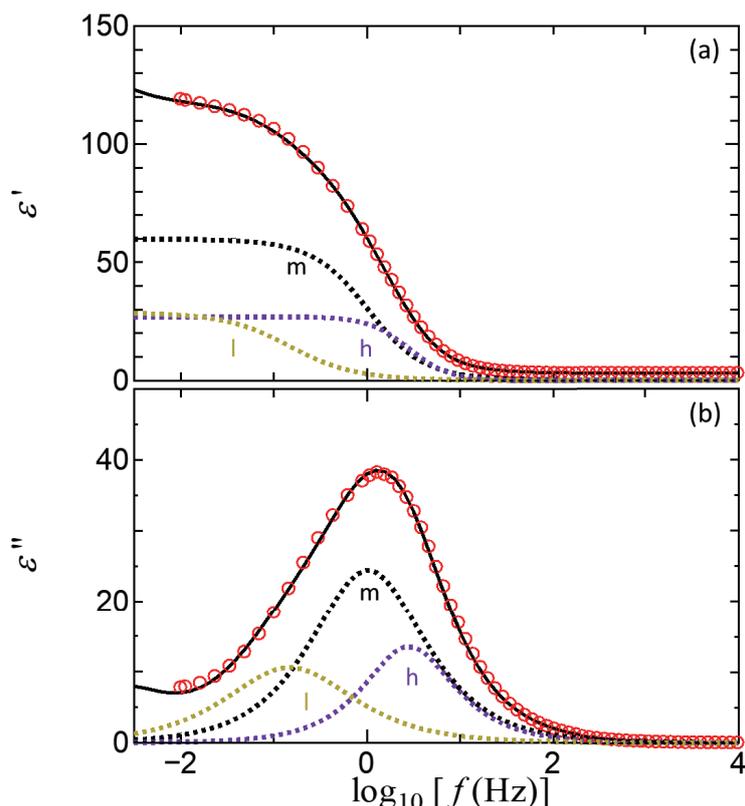


図 4 148 K で観測された純水の複素誘電率の (a) 実数部および (b) 虚数部 (赤いプロット) に対し複数の Cole-Cole の式を仮定しカーブフィットで得られた曲線。黒・紫・黄色の破線は仮定した緩和過程である。また黒の曲線は仮定した緩和の合計である。

緩和が観測されており、その緩和の緩和時間が 100 s になる温度が 200 K 付近であった。また II 緩和の強度は低温で氷結しない PVP 水溶液で観測された PVP の構造緩和の緩和強度 [8] より非常に大きい。部分的に氷結した PVP 水溶液では氷結した氷相と氷結していない濃縮溶液相が存在し、PVP 濃度が低いほど氷相の割合が高く、濃縮溶液相の割合は低いことが確認された [8]。また PVP 濃度が 40 wt.% 未満の PVP 水溶液中では、氷の相の割合が高く、小さな濃縮溶液相が氷相の間に分散し、その界面で生じる界面分極が高分子の構造緩和と同様の周波数域に現れることが明らかにされた [8]。氷結した 2-10 wt.% BSA 水溶液でも氷相が占める割合が大きいため、界面分極が水和した BSA の緩和と同様な周波数域に存在し、この 2 つの緩和が重なり大きな強度を示すと考えられる。以上の理由により II 緩和は水和した BSA の構造緩和と界面分極の 2 つの要因に関係する緩和であると考えている。

10 wt.% BSA 水溶液では、約 180 K より高温では Cole-Cole 型の緩和を 1 つ仮定することで I 緩和を再現することができた。しかし、この温度域では I 緩和と II 緩和や界面分極の現れる周波数域が近く、I 緩和を構成する複数の緩和を確認することができない。180 K より低温では I 緩和を再現するために 3 つの緩和を仮定する必要がある。この I 緩和を構成する複数の緩和の強度に注目すると、高温で仮定した緩和  $I_C$  の強度が温度の低下とともに減少し、緩和  $I_A$  と  $I_B$  の強度が増加した。この 3 つの緩和の緩和強度を足し合わせた値を青のプロットで示す。高温から存在する緩和  $I_C$  の緩和時間は純水で観測された氷の緩和時間に非常に近いことから I 緩和は氷に起因する緩和であると考えられる。また、低濃度の 1-5 wt.% ゼラチン水溶液 [12] と同様に、10 wt.% BSA 水溶液においても氷の緩和は低温で複数観測された。ゼラチン水溶液や PVP 水溶液では II 緩和に相当する高分子の構造緩和と I 緩和

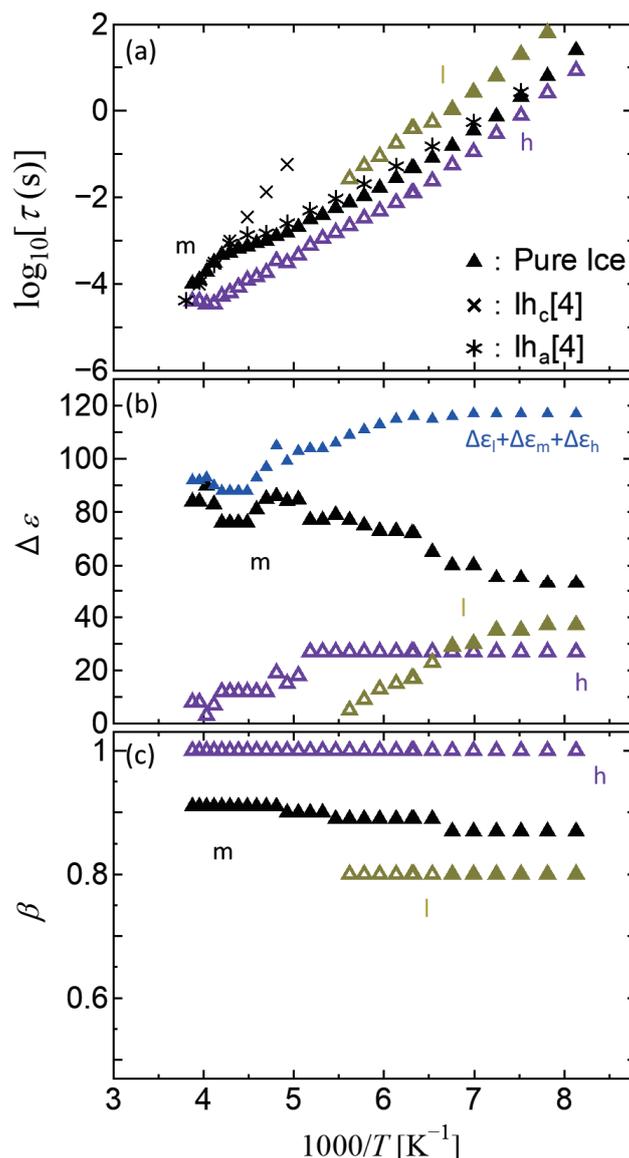


図5 純水で観測された氷の (a) 緩和時間, (b) 緩和強度, (c) 緩和の広がりを表すパラメータの温度依存性 [4].  $\blacktriangle$  は今回の実験で観測された緩和のプロットである.  $\Delta \epsilon$  の青のプロットは複数観測された緩和の合計を示す. 白抜きプロットはピークが見えていないが誘電率を再現するために仮定した緩和である.  $\times$  と  $*$  は Ref [4] で報告された氷の緩和時間のプロットである.

に相当する氷の緩和が観測され, 氷の緩和の高周波側に不凍水の緩和が観測されている. 本研究では 2–10 wt.% BSA 水溶液で H 緩和が観測された周波数域は 200 K 以上の比較的高温側では他の水溶液で不凍水の緩和が観測された周波数と一致するが, 低温側では H 緩和の緩和時間は不凍水と比べ非常に小さい. また, 不凍水の緩和は温度の低下に伴い低周波側へ大きくシフトし  $E_a$  も H 緩和に比べて大きい [8, 11]. 今回観測された H 緩和の緩和時間の温度依存性は不凍水の緩和時間に比べて非常に小さく,  $E_a$  が非常に小さい. そのため従来観測されてきた不凍水とは全く異なる温度依存性であることから, 不凍水に起因する緩和であるとは考えにくい. H 緩和の起源を明らかにするためには, 本研究の観測条件では不十分であり, H 緩和の濃度や温度依存性をより詳しく調べるとともに, 同様な緩和が存在するか他の球状タンパク質水溶液や高分子水溶液でも確認する必要がある.

図7に2, 5, 10 wt.% BSA 水溶液で観測された I 緩和の緩和時間の温度依存性を示す. 全ての BSA

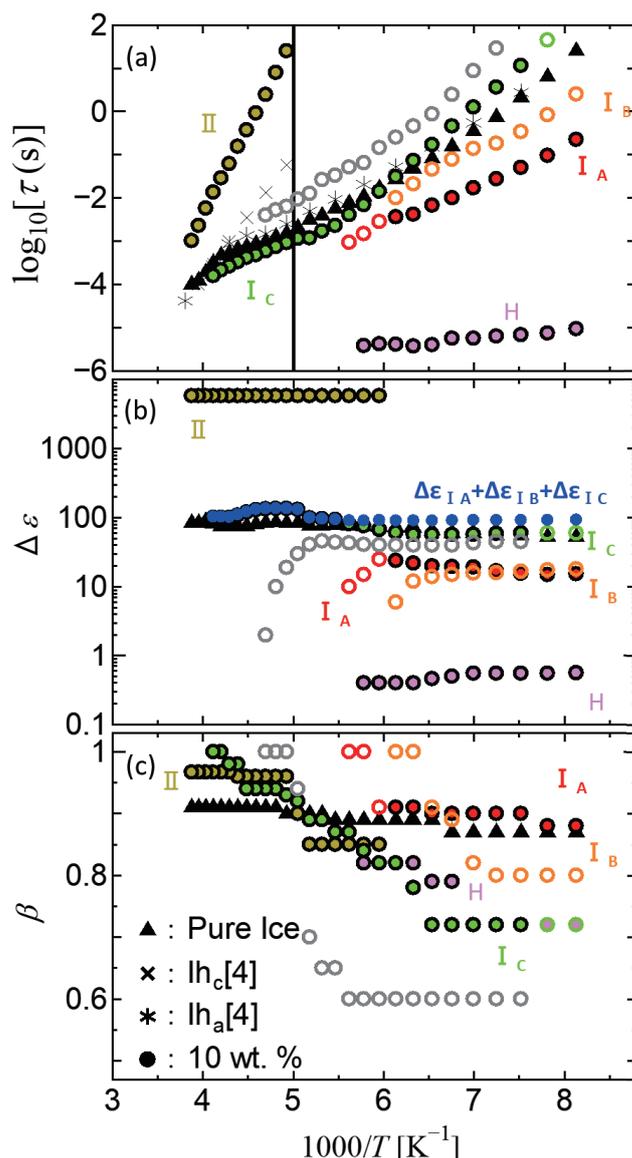


図 6 10 wt.% BSA 水溶液 (●) で観測された (a) 緩和時間, (b) 緩和強度, (c) 緩和の広がりを出すパラメータの温度依存性. 灰色の白抜きプロットは界面分極である. 白抜きのプロットはピークが見えていないが誘電率を再現するために仮定した緩和. 黒の実線は II 緩和の緩和時間が 100 s に達した温度を示す. 青のプロットは I 緩和を構成する緩和の強度の合計を示す. ▲ は今回の実験で観測された純水の緩和のプロットである. × と \* は Ref [4] で報告された氷の緩和時間のプロットである.

水溶液で約 170 K 以下の低温域で I 緩和を再現するためには複数の緩和を仮定する必要がある. 5 および 10 wt.% BSA 水溶液では 3 つ, 2 wt.% BSA 水溶液では 4 つの緩和を仮定した. 複数観測された氷の緩和時間の温度依存性は  $E_a$  の変化を含む多様な温度依存性を示した. また 1-4 wt.% ゼラチン水溶液 [12] において低温域で複数観測された氷の緩和の最も低周波側で観測された緩和は, 240 K 以上の  $E_a$  の大きな温度域の緩和時間を低温側に外挿した延長線上に存在する. この最も低周波側の氷の緩和は, 高温側から  $E_a$  が大きな値を維持し緩和時間の温度依存性が変化しない Auty 型の緩和時間の温度依存性の氷が存在することを意味している. このような氷の緩和は BSA 水溶液の I 緩和では確認されなかった. ゼラチン水溶液においてはゲルネットワーク形成の影響で Auty 型の緩和時間の温度依存性を示すと解釈された [11, 12]. それに対して BSA 水溶液はゲルネットワーク形成は存在しないため,

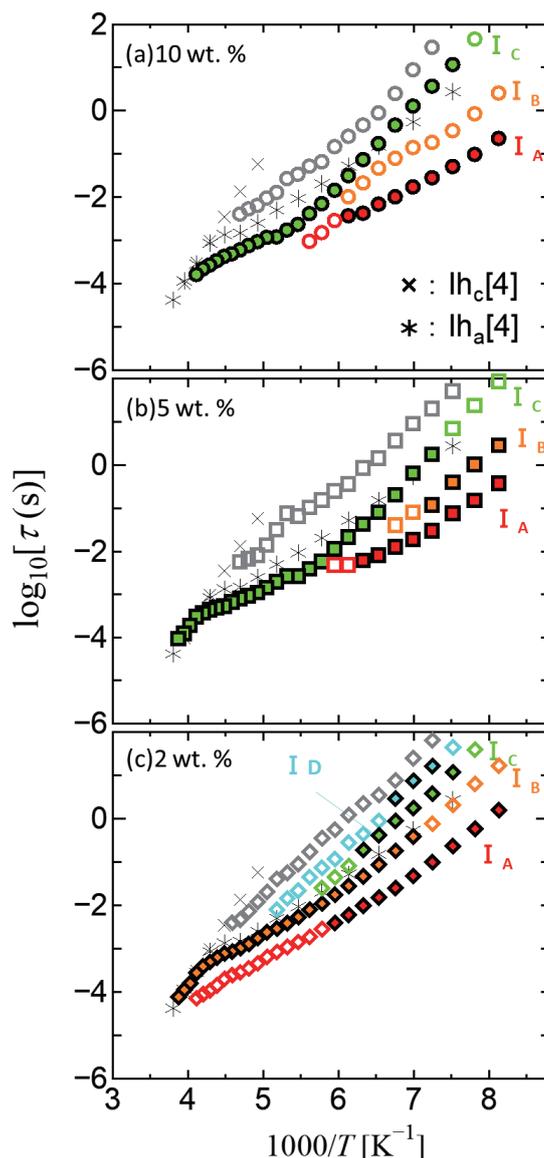


図 7 (a) 10 wt.%, (b) 5 wt.%, (c) 2 wt.% BSA 水溶液で観測された I 緩和を構成する緩和の緩和時間の温度依存性. 灰色の白抜きプロットは I 緩和に隣接する界面分極である. 白抜きのプロットはピークが見えていないが誘電率を再現するために仮定した緩和である. ×と\*は Ref[4] で報告された氷の緩和時間のプロットである.

ゆっくりと結晶化する氷が存在せず Auty 型の緩和時間の温度依存性を持つ氷が生成しないと考えた. 氷の緩和  $I_A, I_B, I_C, I_D$  の緩和時間が BSA 水溶液はゼラチン水溶液に比べ狭い緩和時間の範囲に存在する. また氷の緩和  $I_C, I_D$  は BSA 水溶液で観測されたものに比べゼラチン水溶液の方が緩和時間が大きい. これは BSA よりもゼラチンの方が水に与える影響が大きく, ゼラチンのゲルネットワークによる水の拡散の障害が氷の成長に対して強い影響を与え緩和時間の大きい氷が生成されたと考えている. これらの結果から低周波側に存在する氷の緩和  $I_C, I_D$  においては特に溶質の影響を強く受けて生成した氷であると考え. また, BSA 水溶液で観測された氷の緩和  $I_A, I_B$  はゼラチン水溶液で観測されたものと緩和時間の値が近い. このように高周波側に存在する氷の緩和  $I_A, I_B$  は BSA 水溶液とゼラチン水溶液の比較から溶質の分子構造や形態の影響が少ない氷であると考えられる.

図 8 に 2, 5, 10 wt.% BSA 水溶液の I 緩和の緩和強度の温度依存性を示す. 10 wt.% と同様に高温

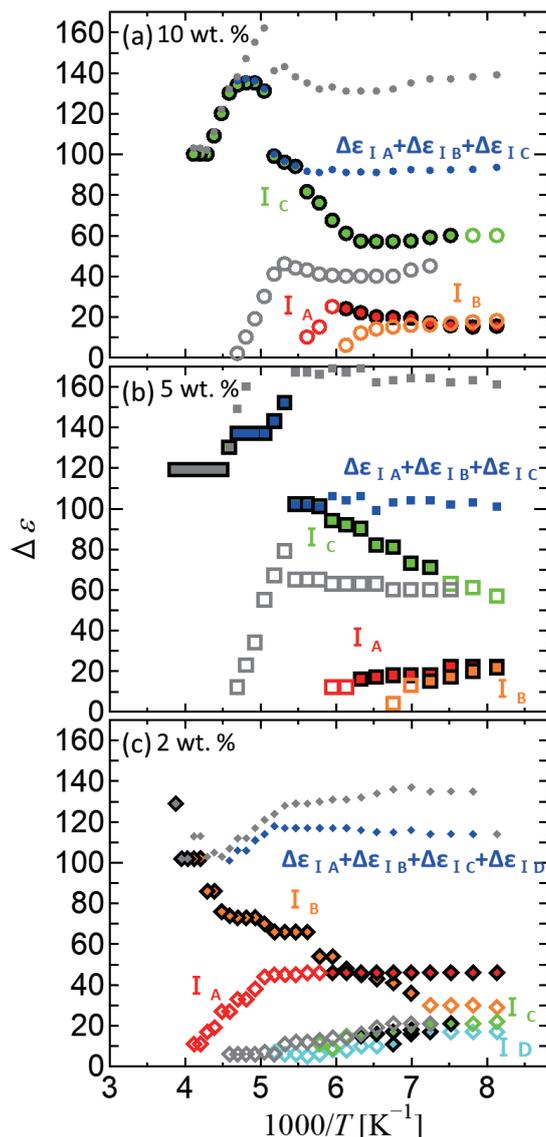


図 8 (a) 10 wt.%, (b) 5 wt.%, (c) 2 wt.% BSA 水溶液で観測された I 緩和を構成する緩和の緩和強度の温度依存性. 白抜きのプロットはピークが見えていないが誘電率を再現するために仮定した緩和である. 灰色の白抜きプロットは I 緩和に隣接する界面分極である. 青のプロットは I 緩和を構成する緩和の強度の合計を示し, 灰色のプロットは I 緩和を構成する緩和と界面分極の和を示す.

から存在する 2 wt.% の緩和  $I_B$  と 5 および 10 wt.% の緩和  $I_C$  においてもその緩和強度が減少する温度域で, 低温側で他の I 緩和を構成する緩和が現れ, その強度が増加した. 青色のプロットは図 6 と同様に複数仮定した I 緩和の強度の合計を示した. I 緩和の強度の合計を見ると 200 K 以下では温度に依存せず一定になっている. 2 wt.% BSA 水溶液の緩和  $I_D$  の低周波側と, 5 および 10 wt.% BSA 水溶液の緩和  $I_C$  の低周波側に図 7 および図 8 に灰色の白抜きプロットで示した緩和を仮定している. この緩和はいずれの濃度の BSA 水溶液でも 210 K 以下の温度で観測されている. この緩和は 200 K 付近では明らかに I 緩和の低周波側に存在しているが, 170 K 以下では緩和  $I_D$  または  $I_C$  に近い周波数で観測されている.

図 9 に I 緩和の緩和強度, 緩和時間の濃度依存性を示す. 図 3 に示したように I 緩和の低周波側に緩和を仮定しこの緩和の緩和強度と緩和時間を図 9 でも灰色の白抜きプロットで示した. この灰色の白抜

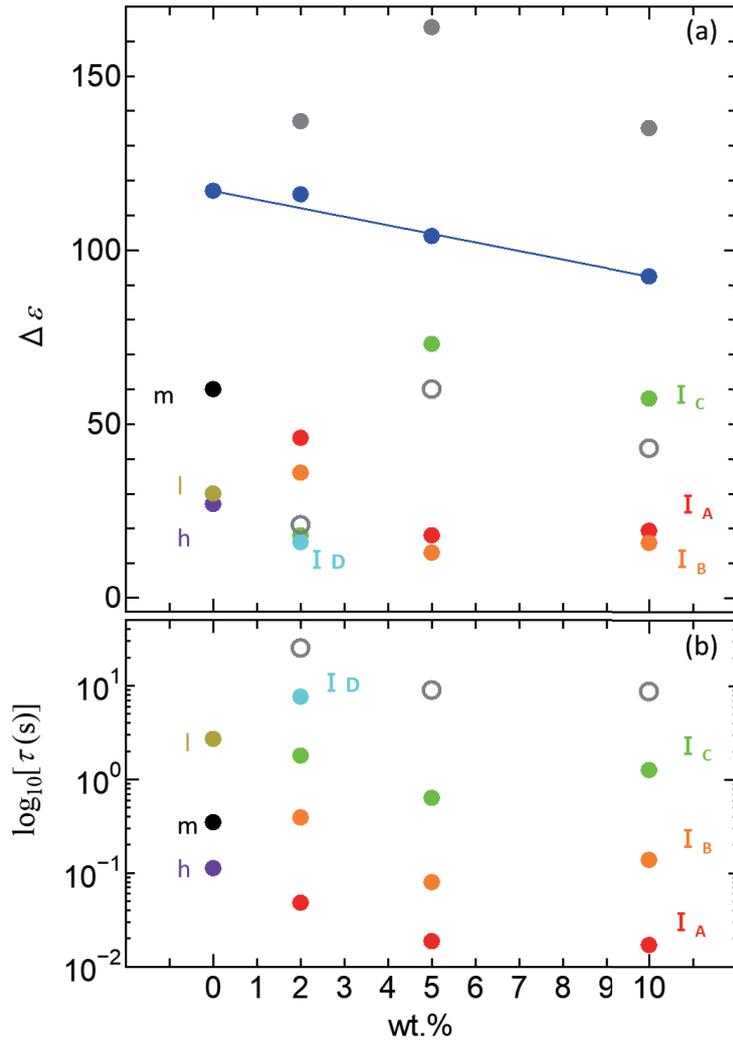


図9 143 Kで観測されたBSA水溶液のI緩和を構成する緩和の(a)緩和強度, (b)各緩和時間の濃度依存性. 灰色の白抜きプロットはI緩和に隣接する界面分極である. 青のプロットはI緩和を構成する緩和の強度の合計を示し, 灰色のプロットはI緩和を構成する緩和と界面分極の和を示す.

きプロットで示した緩和が観測される周波数域はI緩和が観測される周波数に近いことからこの緩和も氷に起因する可能性があると考えられる. しかし, この緩和の強度をI緩和の強度に加えると灰色のプロットのとおりI緩和の強度の和が純水の強度より大きくなる. BSA濃度の増加とともに水溶液中の水の割合が減少することを考慮し, BSA水溶液中の水の強度が純粋な氷の強度を超えることはないと仮定すると, このI緩和の低周波側に仮定した緩和は氷ではなく界面分極の寄与であると考えられる. 緩和 $I_A \sim I_C$ ないし $I_D$ の緩和強度の合計は純水から10 wt.%にかけてほぼ直線的に減少した. これはBSA濃度の増加とともに水溶液中の水の割合が減少していることが氷に起因するI緩和の合計強度に現れている. この結果から緩和 $I_A \sim I_C$ ないし $I_D$ が氷に起因する緩和であると解釈している. このようにI緩和を構成する緩和 $I_A, I_B, I_C, I_D$ は氷に起因し, 10 wt.%以下の濃度のBSA水溶液でも低温域で水の緩和が複数存在することを確認した.

図9に示すように氷の緩和 $I_A, I_B, I_C$ の緩和時間は2 wt.%から5 wt.%にかけて小さくなっている. これはより低濃度な水溶液中の水の緩和の方が塩濃度の影響を受けやすく, 急速な氷結により氷の結晶中にイオンが残存し緩和時間が小さい氷が生成されると推測している. また, 氷の高周波側の緩和 $I_A,$

$I_B$  の強度は BSA 濃度が 2 wt.% から 5 wt.% になると減少する。一方、低周波側の氷の緩和  $I_C$  は BSA 濃度が 2 wt.% から 5 wt.% の間に急激に強度が増加する。このことから、2 wt.% と 5 wt.% の間の氷の緩和強度の濃度依存性の変化は BSA が氷に与える影響が変化しているためと考えられるが、この濃度依存性については、より細かく濃度を変化させて氷の緩和を調べる必要がある。また比較的高周波側に存在する溶質の影響が少ないと推測した氷の緩和  $I_A$ ,  $I_B$ , 低周波側に存在する溶質の影響を大きく受けると推測した氷の緩和  $I_C$ ,  $I_D$  の緩和時間や緩和強度から氷の緩和の特徴をさらに詳しく調査するためには溶質に他の球状タンパク質や生体高分子を用いることで各氷の緩和に与える溶質の影響の違いを確認できると考える。また重なり濃度でない濃度 1 wt.% 以下の希薄溶液や濃度 40 wt.% 以上から溶解限界までの濃度の濃厚溶液など幅広い濃度で誘電緩和測定を行うことで、界面分極が氷の緩和に与える影響や、氷の緩和時間や緩和強度の変化が濃度依存性から得られると考える。

水溶液の氷の誘電緩和は氷の結晶のわずかな違いが緩和の特徴に大きく影響し、特に氷の結晶の成長過程で氷の緩和の特徴に影響を与える要因を特定しそれを再現しないことには、氷の緩和を十分に再現するのは困難である。また界面分極および氷の緩和の特徴を決定する要因が十分に解明されていないため、現段階で両者を明確に区別できているわけではない。

#### 4 まとめ

298 K–123 K の温度範囲の降温過程における氷結した純水および 2, 5, 10 wt.% BSA 水溶液の誘電緩和を 10 mHz–10 MHz の周波数範囲で観測し氷に起因する I 緩和、水和した BSA の分子運動と界面分極が重なった II 緩和、および I 緩和の高周波側に強度が小さく緩和時間の温度依存性が非常に小さい H 緩和を観測した。この 3 つの緩和の中で氷に起因する I 緩和に注目して議論を行った。

1. BSA 水溶液において 180 K 以上の温度域で 1 つの誘電損失ピークで観測された氷の緩和は、180 K 以下の低温域で 5 および 10 wt.% BSA 水溶液では 3 つ、2 wt.% BSA 水溶液では 4 つの氷の緩和が観測された。
2. 観測された氷の緩和は緩和時間の温度依存性が 170 K 付近で変化する（見かけの活性化エネルギー、 $E_a$  が変化する）緩和時間の温度依存性を示した。
3. 複数観測された I 緩和の近傍の緩和は、その強度の和を純水のものと比較し、緩和  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_C$ ,  $I_D$  は氷に起因しその低周波側に界面分極が存在すると解釈した。
4. 水溶液中の氷は BSA との位置関係や相互作用の影響が多様であるため、緩和時間およびその温度依存性が異なる多様な氷が形成され複数の緩和が観測されたと考えられる。

#### 参考文献

- [1] 八木原 晋, 新屋敷 直木, “生体内水構造のダイナミクスと広帯域誘電分光”, 生物物理 **44** (1), 4–9 (2004).
- [2] R. P. Auty and R. H Cole, *Dielectric Properties of Ice and Solid  $D_2O$* , J. Chem. Phys. **20**, 1309–1314 (1952).
- [3] G. P. Johari and E. Whalley, *The dielectric properties of ice Ih in the range 272–133 K*, J. Chem. Phys. **75**, 1333–1340 (1981).
- [4] K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Dielectric Relaxation Time of Ice-Ih with Different Preparation*, J. Phys. Chem. B **120**, 3950–3953 (2016).
- [5] Niels Bjerrum, *Structure and Properties of Ice*, Science **115** (2989), 385–390 (1952).
- [6] Shuji kawada, Ru, and Mituru Abo, *Dielectric Properties and 110 K Anomalies in KOH- and HCl-Doped Ice Single Crystals*, J. Phys. Chem. B **101**, 6223–6225 (1997).

- [7] 佐々木海渡, 新屋敷直木, “純水および部分的に氷結した水溶液中の氷の誘電緩和”, *Netsu Sokutei* **45** (3), 124–128 (2018).
- [8] M. Fujii, K. Sasaki, Y. Matui, S. Inoue, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Dynamics of Uncrystallized Water, Ice, and Hydrated Polymer in Partially Crystallized Poly(vinylpyrrolidone)-Water Mixtures*, *J. Phys. Chem. B* **124**, 1521–1530 (2020).
- [9] N. Shinyashiki, M. Shimoura, T. Ushiyama, T. Miyagawa, and S. Yagihara, *Dynamics of Water in Partially Crystallized Polymer/Water Mixtures Studied by Dielectric Spectroscopy*, *J. Phys. Chem. B* **111**, 10079–10087 (2007).
- [10] K. Sasaki, Y. Matsui, M. Miyara, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Glass Transition and Dynamics of the Polymer and Water in the Poly(vinylpyrrolidone)-Water Mixtures Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy*, *J. Phys. Chem. B* **120**, 6882–6889 (2016).
- [11] K. Sasaki, A. Panagopoulou, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, A. Kyritsis, and P. Pissis, *Dynamics of Uncrystallized Water, Ice, and Hydrated Protein in Partially Crystallized Gelatin-Water Mixtures Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy*, *J. Phys. Chem. B* **121**, 265–272 (2017).
- [12] T. Yasuda, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Dielectric Relaxation of Ice in Gelatin-Water Mixtures*, *J. Phys. Chem. B* **121**, 2896–2901 (2017).
- [13] N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, K. L. Ngai, and S. Capaccioli, *Glass Transitions in Aqueous Solutions of Protein (Bovine Serum Albumin)*, *J. Phys. Chem. B* **113**, 14448–14456 (2009).
- [14] A. Panagopoulou, A. Kyritsis, N. Shinyashiki, and P. Pissis, *Protein and Water Dynamics in Bovine Serum Albumin-Water Mixtures over Wide Ranges of Composition*, *J. Phys. Chem. B* **116**, 1593–4602 (2012).
- [15] 佐々木海渡, 宮本陽介, 宮良政彦, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法による部分的に氷結したゼラチン水溶液の水のダイナミクス”, *Proc. Sch. Sci. Tokai UNIV.* **48**, 119–131 (2013).
- [16] K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Glass transition of partially crystallized gelatin-water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy*, *J. Chem. Phys.* **140**, 124506 (2014).
- [17] K. S. Cole, and R. H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics*, *J. Chem. Phys.* **9**, 341–351 (1941).
- [18] K. Kawai, T. Suzuki, M. Oguni, *Low-Temperature Glass Transitions of Quenched and Annealed Bovine Serum Albumin Aqueous Solutions*, *Biophys.* **90**, 3732 (2006).
- [19] 八木原晋, 新屋敷直木, 喜多理王, “高分子中で水はどのように振舞うか?”, *高分子*, Vol.58 2月号, 65–69 (2009).

編集委員長 利根川 昭	CHIEF EDITOR Akira TONEGAWA
編集委員 桐木 紳 岩尾 慎介 松井 泰子 松本 哲志 藤城 武彦 伊藤 建 小玉 修嗣 尾崎 浩司	EDITORS Shin KIRIKI Shinsuke IWAO Yasuko MATSUI Satoshi MATSUMOTO Takehiko FUJISHIRO Takeru ITO Shuji KODAMA Hiroshi OZAKI
幹事 遠藤 雅守	SECRETARY Masamori ENDO

# Proceedings of the School of Science of Tokai University

第 56 卷

---

2021 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

---