

Proceedings of the School of Science of Tokai University



Vol. 59, Mar. 2024

東海大学紀要
理学部

東海大学紀要

理学部

Vol. 59, Mar. 2024

目次

Long-Term Metastability of Light-Induced Defects in Hydrogenated Amorphous Silicon — Further Investigations Kazuo MORIGAKI, Chisato NIKURA, Chisato OGIHARA, Kosei TAKEDA	1
マジックテクスチャーに基づいたニュートリノの質量階層および 2-3 混合角の octant に関する研究 長尾瑛斗, 兵藤悠太, 北林照幸	5
X 線回折測定による高分子水溶液中の水結晶構造の濃度-冷却速度マップ 荒井祐嘉, 小田切李沙, 佐々木海渡, 喜多理王, 伊藤建, 小田慶喜, 新屋敷直木	17
海洋性発光バクテリア <i>Vibrio fischeri</i> の生物発光強度に及ぼす Werner 型錯体の酸化還元電位および イオン価の影響 関根嗣晃, 池田四郎, 関根嘉香	28

Proceedings of the School of Science of Tokai University

CONTENTS

Vol. 59, Mar. 2024

Long-Term Metastability of Light-Induced Defects in Hydrogenated Amorphous Silicon — Further Investigations Kazuo MORIGAKI, Chisato NIKURA, Chisato OGIHARA, Kosei TAKEDA	1
Study of Neutrino Mass Hierarchy and Octant of 2-3 Mixing Angle Based on Magic Texture Eito NAGAO, Yuta HYODO, Teruyuki KITABAYASHI	5
Concentration-Cooling Rate Map of Ice Crystal Structure in Aqueous Polymer Solutions Studied by X-ray Diffraction Measurements Yuka ARAI, Risa OTAGIRI, Kaito SASAKI, Rio KITA, Takeru ITO, Yoshiki ODA, Naoki SHINYASHIKI	17
Effect of redox potential and ion valency of Werner-type metal complexes on the bioluminescence intensity of marine luminescent bacterium <i>Vibrio fischeri</i> Hideaki SEKINE, Shiro IKEDA, Yoshika SEKINE	28

Long-Term Metastability of Light-Induced Defects in Hydrogenated Amorphous Silicon — Further Investigations

by

Kazuo MORIGAKI¹, Chisato NIIKURA², Chisato OGIHARA³ and Kosei TAKEDA^{*4}

¹*University of Tokyo, Hongo, Tokyo, 113-8654, Japan*

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

²*National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki, 305-0044, Japan*

³*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University,
Ube-shi, Yamaguchi, 755-8611, Japan*

⁴*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, 2023; accepted on Dec. 8, 2023)

Abstract

The peak intensity of the electron spin resonance signal due to silicon-dangling bonds in a-Si:H has been measured at room temperature as a function of time during 6.5×10^3 days after the intense pulsed illumination was turned off. The decay curve is fitted by an exponential function with a decay constant of 393 days and reaches a steady-state value smaller than the value taken before illumination. Such a long-term metastability of light-induced dangling bonds is interpreted in term of reconstruction of the amorphous network occurring through hydrogen motion.

Keywords: Amorphous silicon; Defects; ESR; Intense pulsed illumination; Long-term metastability of light-induced defects

1 Introduction

In a previous paper [1], we reported experimental results of ESR (electron spin resonance) peak intensity (the peak to peak height of the derivative of the ESR absorption signal) of the silicon-dangling bonds created by an intense pulsed illumination, measured at room temperature as a function of time until 3400 days after an intense pulsed illumination was turned off. We extend this measurement until 6.5×10^3 days after an intense pulsed illumination. The result is reported

in this paper and is interpreted in terms of photo-structural change in the amorphous network.

2 Experimental details

The a-Si:H samples were prepared at 120 °C on substrates of fused silica, using a plasma-enhanced chemical vapour deposition reactor with a mixture of SiH₄ (10 volume %) and H₂ (90 volume %) gases. Two films were used for the purpose of this study, in which one of them is called 15y15 and the other called 15y15-1 and 15y15-2, i.e. two samples were used by cutting the film with two pieces for different pulsed illumination [1].

In our experiments, intense pulsed illumination was performed at 10 K, using a YAG optical parametric oscillator laser system, in which a pulse has a width of 10 ns, a repetition frequency of 11 Hz and a power density of 100 mJ/cm², operating at a photon energy of 2.48 eV (wavelength 500 nm) [2]. The a-Si:H films were illuminated for 30 min.

Electron spin resonance (ESR) measurements were carried out at room temperature using a JES-FA100 spectrometer (JEOL) operating at 9.4 GHz.

3 Results and Discussion

First, we summarize the experimental results reported in a previous paper [1] and the interpretation on them, as follows:

(1) After an intense pulsed illumination, the ESR peak intensity (the peak to peak height of the derivative of the ESR absorption signal measured at room temperature) of the silicon-dangling bond increased twice as large as before the intense pulsed illumination. This means that silicon-dangling bonds are created by an intense pulsed illumination on the surface of the sample with the penetration depth of intense pulsed illumination [3].

(2) After an intense pulsed illumination, the decay of the ESR peak intensity, $I(t)$, is measured during 3400 days and the decay is found to follow the following equation,

$$I = I_A + I_1 \exp(-t/t_1), \quad (1)$$

$$I_A = I(\infty), \quad (2)$$

where $I_A = 23$, $I_1 = 104$, and $t_1 = 393$ days. Before illumination (in the dark), we obtain $I = 59$. For $t = \infty$, we obtain $I = 23$. This means that after illumination, the peak intensity tends to saturate at 23, that is, the pulsed illumination results in a partial annealing of dangling bonds with 61% of the dangling bond density in the dark, keeping the sample at room temperature after illumination.

(3) It is known that two types of silicon-dangling bonds, that is, the normal dangling bond and the hydrogen-related dangling bond, that is, a hydrogen atom is associated with a silicon atom having a dangling bond [4, 5]. According to an analysis of the ESR signal shape [6], we conclude that the dangling bond created by an intense pulsed illumination is the normal dangling bond.

As shown above, the ESR peak intensity at $t = \infty$, I_A , becomes lower than that before intense pulsed illumination. This result can be explained as follows: The intense pulsed illumination creates free hydrogen atoms, so that they terminate some silicon-dangling bonds. As a result, after

the intense pulsed illumination, the number of the silicon-dangling bonds decreases from that of silicon-dangling bonds before intense pulsed illumination (in the dark). We conclude that intense pulsed illumination gives rise to photo-structural change in the amorphous network of a-Si:H.

In this study, we measure the ESR peak intensity in the same sample of a-Si:H as that used in our previous paper until $t = 6.5 \times 10^3$ days.

Figure 1 shows the decay of ESR peak intensity as a function of time, t , after the intense pulsed illumination is turned off. The first two experimental points obtained for samples 15y15-1 and 15y15-2 in Figure 1 at $t = 8$ days and 107 days are plotted, with the illumination intensity and the illuminated area being corrected for comparison with other experimental points for sample 15y15, because samples 15y15-1 and 15y15-2 were prepared under the same condition as that for sample 15y15. As shown in Section 1, experimental points are fitted with a curve a (eq. (1)). Two points at $t = 6.3 \times 10^3$ days and 6.5×10^3 days are new ones measured in this study. These two points are also fitted to the curve a within experimental errors. This shows a long-term metastability of light-induced defects (silicon-dangling bonds).

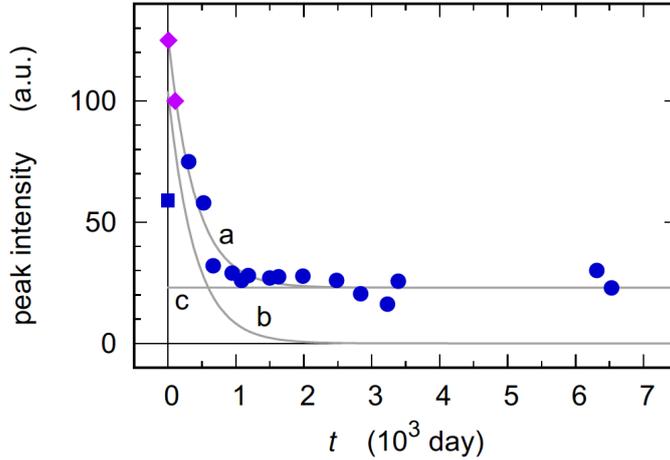


Fig. 1 The decay of ESR peak intensity as a function of time, t , after intense pulsed illumination is turned off. The two experimental points (diamond symbols) are those taken at $t = 8$ days and 107 days for a-Si:H samples 15y15-1 and 15y15-2, respectively (see the text). Other points (circular symbols) correspond to those taken for a-Si:H sample 15y15. The square symbol at $t = 0$ corresponds to the peak intensity taken before intense pulsed illumination (in the dark). The solid curve (a) is the one fitted to the experimental points and given by eq. (1) with $I_A = 23$, $I_1 = 104$, and $t_1 = 393$ days (see the text). The solid curve (b) is the one corresponding to the second term of eq. (1). The Solid line (c) is the constant one, I_A , corresponding to the first term of eq. (1).

In Figure 2, an observed ESR signal (violet colour) at $t = 6.3 \times 10^3$ days is shown along with that (black colour) taken at $t = 306$ days. The red curve shows the calculated one due to normal dangling bonds with the following values of ESR parameters fitted to the observed one: $g_{//} = 2.0058$, $g_{\perp} = 2.0061$, $\sigma_{//} = 1.6$ G, and $\sigma_{\perp} = 5.5$ G, in which $g_{//}$ and g_{\perp} are the g -values parallel and perpendicular to the principal axis with axial symmetry, respectively and $\sigma_{//}$ and σ_{\perp} are the standard deviations of the Gaussian spin packet for directions parallel and perpendicular to the principal axis, respectively. A spectrum observed at $t = 6.3 \times 10^3$ days has noises, but it is almost similar to that observed at 306 days within experimental errors.

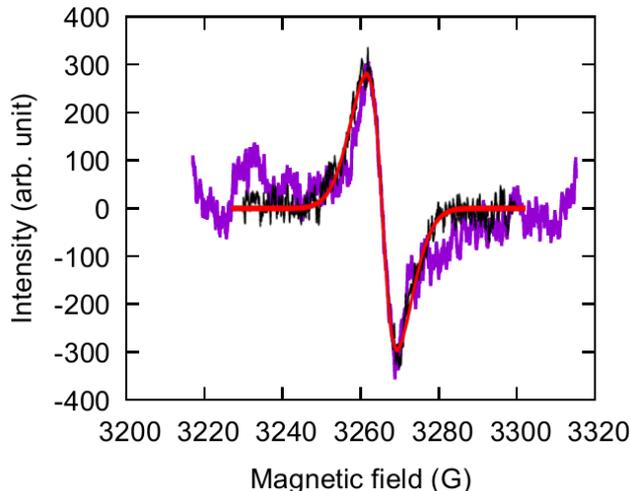


Fig. 2 The ESR spectra (violet colour and black colour) for a-Si:H sample 15y15 taken at $t = 6.3 \times 10^3$ days and at $t = 306$ days after intense pulsed illumination is turned off, respectively. The solid curve (red colour) is the calculated one due to normal dangling bonds with the following values of ESR parameters fitted to the observed one: $g_{//} = 2.0058$, $g_{\perp} = 2.0061$, $\sigma_{//} = 1.6$ G, and $\sigma_{\perp} = 5.5$ G. See the text for the notations of $g_{//}$, g_{\perp} , $\sigma_{//}$, and σ_{\perp} .

4 Conclusion

In a previous paper, we conclude that reconstruction of amorphous network occurring through hydrogen motion may be responsible for such a long-term metastability of light-induced dangling bonds in a-Si:H. The results shown in this paper support this conclusion. In particular, the motion of free hydrogen atoms plays an important role in the photo-structural change in a-Si:H under intense pulsed illumination.

References

- [1] K. Morigaki, H. Hikita, and C. Ogihara, *Long-term metastability of light-induced defects in hydrogenated amorphous silicon*, Philos. Mag. Lett. **96** (2016), 183–188.
- [2] C. Ogihara, A. Nakayama, K. Yamaguchi, and K. Morigaki, *Defects in hydrogenated amorphous silicon created by intense pulsed illumination at low temperature and the decay of their density*, J. Phys. Conf. Ser. **619** (2015), 012016/1–4.
- [3] K. Morigaki, H. Hikita, H. Takemura, T. Yoshimura, and C. Ogihara, *Light-induced defects creation under subbandgap illumination in hydrogenated amorphous silicon*, Philos. Mag. Lett. **83** (2003), 341–349.
- [4] K. Morigaki and H. Hikita, *Modeling of light-induced defect creation in hydrogenated amorphous silicon*, Phys. Rev. B **76** (2007), 085201-1–17.
- [5] K. Morigaki, H. Hikita, and C. Ogihara, *Light-induced Defects in Semiconductors*, Pan Stanford Pub., Singapore, 2015.
- [6] H. Hikita, K. Takeda, Y. Kimura, Y. Yokomichi, and K. Morigaki, *Deconvolution of ESR spectra and their light-induced effect in a-Si:H*, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997), 1730–1740.

マジックテクスチャーに基づいたニュートリノの質量階層および 2-3 混合角の octant に関する研究

長尾瑛斗^{*1}, 兵藤悠太^{2,3}, 北林照幸⁴

¹〒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

²〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1

東海大学大学院 総合理工学研究科 総合理工学専攻 物理・数理科学コース

³〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1

東海大学マイクロ・ナノ研究開発センター

⁴〒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

(2023 年 10 月 10 日受付；2023 年 12 月 8 日受理)

Study of Neutrino Mass Hierarchy and Octant of 2-3 Mixing Angle Based on Magic Texture

by

Eito NAGAO^{*1}, Yuta HYODO^{2,3} and Teruyuki KITABAYASHI⁴

¹*Course of Physics, Graduate School of Science, Tokai University,*

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

²*Physical and Mathematical Science Course, Graduate School of Science and Technology,*

Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292, Japan

³*Micro/Nano Technology Center, Tokai University,*

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

⁴*Department of Physics, School of Science, Tokai University,*

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

^{*}Corresponding author: E-mail: 3csnm013@mail.u-tokai.ac.jp

(Received on Oct. 10, 2023; accepted on Dec. 8, 2023)

Abstract

The mass hierarchy problem and the octant problem are long-standing problems in neutrino physics. On the other hand, independent of these problems, it is known that the TM1 neutrino mass matrix is consistent with observation. Furthermore, it has been suggested that the neutrino mass matrix may satisfy some of the properties of the magic square. In this study, we show that the normal mass hierarchy and the lower octant are favorable when the TM1 neutrino mass matrix approximately obeys the nature of a magic square.

Keywords: Neutrinos mass hierarchy, Octant of neutrino mixing angle, Magic texture

1 序 論

数学分野での不思議な数の並びが, 我々がすむ自然界の現象に顔を出すこともある. 例えば, 次のフィボナッチ数 [1]

$$0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, \dots \quad (1)$$

が花びらの数や葉序と関係を持っている [2]. また, 次の 1 と自分以外の約数を持たない素数

$$2, 3, 5, 7, 11, 13, 17, \dots \quad (2)$$

が素数ゼミの一生のサイクルと関係していることなどが知られている [3].

ニュートリノ物理学の世界でも, 特殊な数の組み合わせである「魔方陣」とニュートリノの質量行列との関連性が指摘されている. 魔方陣とは縦の成分の和と横の成分の和, 斜めの成分の和が全て等しくなるという性質を満たした方陣である. 例えば, 魔方陣の例を行列で表すと

$$\begin{pmatrix} 2 & 7 & 6 \\ 9 & 5 & 1 \\ 4 & 3 & 8 \end{pmatrix} \quad (3)$$

となる. 縦に並んだ数の和は全て 15 であり, 横に並んだ数の和, 斜めに並んだ数の和もやはり 15 である.

2003 年, Harrison と Scott は, 次のニュートリノ質量行列形を仮定すると*, 理論的に求めたニュートリノ混合角が当時のニュートリノ実験結果と一致することを発見した [4].

$$M_{\text{TBM}} = \begin{pmatrix} a & b & b \\ b & a+c & b-c \\ b & b-c & a+c \end{pmatrix} \quad (4)$$

この行列は魔方陣の一部の性質を満たしている. すなわち, 縦に並んだ成分の和は全て $a+2b$ であり, 横に並んだ成分の和も $a+2b$ である. このことから, Harrison と Scott が発見したニュートリノの質量行列の形はマジックテキストチャー (テキストチャーとは行列の形を示す言葉) とよばれて研究されてきた [5–10].

式 (4) は次の混合行列から導かれる.

$$U_{\text{TBM}} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 \\ -\sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \\ -\sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \quad (5)$$

下付き添え字の TBM は Tribimaximal の略語である. Tribimaximal 混合行列は Trimaximal 混合

* ニュートリノとは電氣的に中性で質量が非常に小さく, 他の素粒子との相互作用が極めて小さい素粒子である. 現在, 3 種類のニュートリノが発見されている. これら 3 種類のニュートリノは量子力学的に混合していて, その質量は 3×3 の行列 (ニュートリノ質量行列) で表される. ニュートリノ質量行列を実験で完全に決定するためには, ニュートリノの質量と混合角を精密に測定する必要がある. だが Harrison と Scott の時代だけでなく現在でも, ニュートリノの質量の精密測定には成功していない (ニュートリノと他の素粒子との相互作用が極めて弱いことが, 質量の測定を極めて困難にしている). このため, まずニュートリノの質量行列の形を仮定し, そこから導かれる理論的な帰結を実験結果と比較することで, ニュートリノ質量行列形の決定が試みられている.

行列と Bimaximal 混合行列を合わせたものである。Trimaximal 混合行列では電子ニュートリノとミューニュートリノの混合状態を表す $\sin^2 \theta_{12}$ が $\frac{1}{3}$ となる。Bimaximal 混合行列では $\sin^2 \theta_{23} = \frac{1}{2}$ となり、ミューニュートリノとタウニュートリノが最大に混合している。Tribimaximal 混合行列では $\sin^2 \theta_{12} = \frac{1}{3}$, $\sin^2 \theta_{23} = \frac{1}{2}$ の二つの条件が同時に満たされている。

式 (5) の混合モデルでは、ニュートリノの混合具合を表す 13 角が 0 になる。このため、式 (4) の行列形は実験結果を再現できない [11]。

Bjorken と Harrison と Scott が 2006 年に、Xing と Zhou が 2007 年にそれぞれ次に示す新たなタイプの 2 つのニュートリノ質量行列を提案した [12, 13]。

$$M_{\text{TM1}} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ b & d & a + \frac{3b}{2} - \frac{c}{2} - d \\ c & a + \frac{3b}{2} - \frac{c}{2} - d & -2b + 2c + d \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$M_{\text{TM2}} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ b & d & a + c - d \\ c & a + c - d & b - c + d \end{pmatrix} \quad (7)$$

以後、 M_{TM1} を M_{TM1} テクスチャー、 M_{TM2} を M_{TM2} テクスチャーとよぶ。これら二つのテキストチャーは式 (4) を改良して生まれたテキストチャーである。 M_{TM1} テクスチャーと M_{TM2} テクスチャーを導く混合行列 U_{TM1} および U_{TM2} は式 (5) に複素回転行列 R_{23} , もしくは R_{13} をかけることによつて得られる [12–15]。

$$U_{\text{TM1}} = U_{\text{TBM}} R_{23} \quad (8)$$

$$U_{\text{TM2}} = U_{\text{TBM}} R_{13} \quad (9)$$

具体的に書くと

$$U_{\text{TM1}} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{\cos \theta}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \sin \theta \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{\cos \theta}{\sqrt{3}} - \frac{e^{i\phi} \sin \theta}{\sqrt{2}} & \frac{\sin \theta}{\sqrt{3}} + \frac{e^{i\phi} \cos \theta}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{\cos \theta}{\sqrt{3}} + \frac{e^{i\phi} \sin \theta}{\sqrt{2}} & \frac{\sin \theta}{\sqrt{3}} - \frac{e^{i\phi} \cos \theta}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$U_{\text{TM2}} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{3}} \cos \theta & \frac{1}{\sqrt{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} \sin \theta \\ -\frac{\cos \theta}{\sqrt{6}} + \frac{e^{-i\phi} \sin \theta}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{\sin \theta}{\sqrt{6}} - \frac{e^{-i\phi} \cos \theta}{\sqrt{2}} \\ -\frac{\cos \theta}{\sqrt{6}} - \frac{e^{-i\phi} \sin \theta}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{\sin \theta}{\sqrt{6}} + \frac{e^{-i\phi} \cos \theta}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (11)$$

となる。 M_{TM1} テクスチャーと M_{TM2} テクスチャーは同じ質量行列形をもとにしたテキストチャーである。

M_{TM1} テクスチャーがマジックテキストチャーとなるのは $b = c$ のときであり、そのとき以下のような形になる。

$$M_{\text{magic}} = \begin{pmatrix} a & b & b \\ b & d & a + b - d \\ b & a + b - d & d \end{pmatrix}. \quad (12)$$

この場合は実験結果と一致しない [16].

式 (12) は $d \rightarrow a+c$ と置き換えると式 (4) の形に戻るように思える. しかし, $b=c$ も仮定しているため, (2,3),(3,2) 成分が 0 になる式 (4) の特別な形になる.

$$M_{\text{TBM}_{b=c}} = \begin{pmatrix} a & b & b \\ b & a+b & 0 \\ b & 0 & a+b \end{pmatrix} \quad (13)$$

M_{TM_2} テクスチャーは, M_{TM_1} テクスチャーとは違い, $b=c$ などの特殊な仮定や置き換えなどせず縦に並んだ成分の和は全て $a+b+c$ であり, 横に並んだ成分の和も全て $a+b+c$ であるため, 魔方陣の性質の一部を自然に満たしている.

マジックテクスチャーを満たす M_{TM_2} テクスチャーが正しいニュートリノ質量行列なのだろうか?

式 (7) のニュートリノ質量行列形をもとに理論的に導かれたニュートリノ混合角は最新の実験結果と矛盾はしない [17]. ただし, 12 角とよばれているニュートリノ混合角の一部の再現性が悪く, 実験結果を 3σ の許容範囲でギリギリ満たすことしかできない. これは, 現時点では実験結果を再現できているが, 近い将来に更に高精度での 12 角の測定結果が得られた場合に, 式 (7) の行列形は実験から排除される可能性が極めて高いことを意味している.

それでは, 式 (4), (6), (7) で表されるニュートリノ質量行列は間違っているのだろうか? 実際に式 (4), (7) は実験結果の再現性が悪い. しかし, 式 (6) で示されている M_{TM_1} テクスチャーから導かれるニュートリノ混合角の再現性は M_{TM_2} テクスチャーよりもはるかに高い. それならば, M_{TM_1} テクスチャーをニュートリノ質量行列としたときに基準行列としてマジックテクスチャーを選ぶことはできるのだろうか?

M_{TM_2} テクスチャーや式 (4) は自然とマジックテクスチャーとなるのにも関わらず M_{TM_1} テクスチャーだけが $b=c$ という特殊な条件下でしかマジックテクスチャーとはならない. M_{TM_1} テクスチャーと M_{TM_2} テクスチャーの違いといえば式 (5) にどの複素回転行列をかけたかという差でしかない.

M_{TM_1} テクスチャーが完全なマジックテクスチャーではない場合でも, 実はマジックテクスチャーと背後でつながっているのではないだろうか? 魔方陣という不思議な数の並びとニュートリノ質量行列形が本当に関係しているならば, これは大きな出来事となる. もしそうならば, 数学分野で明らかになった魔方陣を持つ様々な性質を使って, ニュートリノを調べることが可能になる. また逆に, ニュートリノの研究成果を数学に生かせるかもしれない.

本研究では M_{TM_1} テクスチャーも本質的にはマジックテクスチャーであるが, ニュートリノがもつ何らかの性質が原因で, M_{TM_1} テクスチャーがマジックテクスチャーからずれてしまっていると考えられる. この場合, 限りなく M_{TM_1} テクスチャーがマジックテクスチャーに近い状態, 言い換えればマジックテクスチャーとのずれが小さい状態を自然界は好むであろう. この推論をもとに, 我々は次に示す 2 つのニュートリノ物理学の未解決問題について言及する [18].

- 質量階層問題: 3 つのニュートリノ質量固有状態 (m_1, m_2, m_3) の間に, いわゆる順質量順序 (Normal Ordering: NO) $m_1 < m_2 < m_3$ が成り立っているのか, それとも逆質量順序 (Inverted Ordering: IO) $m_3 < m_1 < m_2$ が成り立っているのかという問題.
- Octant 問題: ニュートリノの混合状態を表すパラメータの 1 つである 23 角が 45° よりも大きいのか (upper-octant), それとも小さいのか (lower-octant) という問題.

本論の構成は以下のとおりである. 2 節では, M_{TM_1} テクスチャーとマジックテクスチャーとのずれ

マジックテキストチャーに基づいたニュートリノの質量階層および 2-3 混合角の octant に関する研究を数学的に評価する方法を提案する。3 節ではニュートリノ実験結果で得られているニュートリノパラメータの許容範囲を紹介する。4 節では数値計算の結果をもとに質量階層問題と 23 角の octant 問題に言及する。5 節では本研究をまとめる。

2 M_{TM1} テクスチャーとマジックテキストチャーとのずれ

本節では、 M_{TM1} がマジックテキストチャーからどの程度ずれているのかを評価する指標を導入する。また、ニュートリノ実験から求められるニュートリノパラメータの表式についても言及する。

まず、 M_{TM1} テクスチャーがマジックテキストチャーとなる $b = c$ の特別な場合には式 (12) となり、マジックテキストチャーになることに注目しよう。実際、式 (12) の行列は、縦に並んだ成分の和は全て $a + 2b$ であり横に並んだ成分の和も全て $a + 2b$ であるので、マジックテキストチャーとしての条件を満たしている。この事実を利用して、 M_{TM1} テクスチャーを、式 (12) に示したマジックテキストチャー M_{magic} とマジックテキストチャーとのずれを生み出す行列 ΔM との和で、次のように分解する

$$M_{\text{TM1}} = M_{\text{magic}} + \Delta M \quad (14)$$

ここで

$$\Delta M = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -(b-c) \\ 0 & 0 & \frac{b-c}{2} \\ -(b-c) & \frac{b-c}{2} & -2(b-c) \end{pmatrix} \quad (15)$$

である。

ΔM の全ての要素が 0 に近いほど、 M_{TM1} テクスチャーは近似的にマジックテキストチャーとなる。このため、 ΔM の全ての要素がどれだけ 0 に近いかを評価する指標が必要である。本研究では、 $b - c$ の実部を ϵ_{Re} 、虚部を ϵ_{Im} として

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{Re}} &= \text{Re}(b - c), & \epsilon_{\text{Im}} &= \text{Im}(b - c) \\ \epsilon^2 &= \epsilon_{\text{Re}}^2 + \epsilon_{\text{Im}}^2 \end{aligned} \quad (16)$$

を指標として用いる。 ϵ_{Re} と ϵ_{Im} が 0 のときに $b = c$ となり、 M_{TM1} テクスチャーは完全なマジックテキストチャーとなる。また、 $\epsilon_{\text{Re}} \ll 1$ かつ $\epsilon_{\text{Im}} \ll 1$ の場合には、 M_{TM1} テクスチャーは近似的にマジックテキストチャーであるとみなせる。このとき、 ϵ^2 が同じ値になる M_{TM1} テクスチャーでは、同じ程度で近似的にマジックテキストチャーが成り立っているとする。

実際にニュートリノ実験から得られる物理量を用いてずれの大きさを数値的に評価するためには、 M_{TM1} テクスチャーをニュートリノパラメータで書き直す必要がある。ニュートリノパラメータとは、ニュートリノ実験から求められる 3 つのニュートリノの質量 (m_1, m_2, m_3)、3 つのニュートリノの混合角 ($\theta_{12}, \theta_{23}, \theta_{13}$)、ディラック CP 位相 δ 、および 2 つのマヨラナ CP 位相 (α, β) の 9 つのパラメータのことをいう。

M_{TM1} テクスチャーなどのニュートリノ質量行列は、その質量行列を生み出すニュートリノ混合行列を用いてニュートリノパラメータと関連づけることができる [14]*。 M_{TM1} テクスチャーは式 (10) を用いて

* より正確には、ニュートリノ質量行列は荷電レプトンの混合行列からの影響も受ける。荷電レプトンの混合が実験で見つかっていないことから、本研究では荷電レプトン混合行列は実対角行列とする。この場合には本論で述べているように、ニュートリノ質量行列はニュートリノの質量とニュートリノ混合行列のみで構築することができる。

$$M_{\text{TM1}} = U_{\text{TM1}}^* \text{diag}(m_1, m_2 e^{2i\alpha}, m_3 e^{2i\beta}) U_{\text{TM1}}^\dagger \quad (17)$$

と表すことができる.

ここで, θ は回転角, ϕ は位相パラメータである (後述するとおり, この2つはニュートリノパラメータから導くことができる). この関係を用いると, マジックテキストチャーからのずれを評価するための指標である式 (16) の中にある $b - c$ を, 回転角 θ , 位相パラメータ ϕ , ニュートリノの質量固有値 m_1, m_2, m_3 およびマヨラナ CP 位相 α, β を使って

$$b - c = \frac{-e^{2i\alpha} m_2 + e^{2i\beta} m_3}{\sqrt{6}} e^{-i\phi} \sin 2\theta \quad (18)$$

と書き表せる.

あとは回転角 θ と位相パラメータ ϕ をニュートリノ実験から得られるニュートリノパラメータから導ければ, ずれの量が計算できる. このためには, ニュートリノ混合状態が一般的に次のポンテコルボ-牧-中川-坂田 (PMNS) 混合行列 [19–22]

$$U = \begin{pmatrix} U_{e1} & U_{e2} & U_{e3} \\ U_{\mu1} & U_{\mu2} & U_{\mu3} \\ U_{\tau1} & U_{\tau2} & U_{\tau3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{12}c_{13} & s_{12}c_{13} & s_{13}e^{-i\delta} \\ -s_{12}c_{23} - c_{12}s_{23}s_{13}e^{i\delta} & c_{12}c_{23} - s_{12}s_{23}s_{13}e^{i\delta} & s_{23}c_{13} \\ s_{12}s_{23} - c_{12}c_{23}s_{13}e^{i\delta} & -c_{12}s_{23} - s_{12}c_{23}s_{13}e^{i\delta} & c_{23}c_{13} \end{pmatrix} \quad (19)$$

で表されることを利用する. ここで, $c_{ij} = \cos \theta_{ij}$, $s_{ij} = \sin \theta_{ij}$ ($i, j = 1, 2, 3$) である.

また, 式 (19) を用いることによって式 (17) と同様に, 一般のニュートリノ質量行列を次のように表すことができる.

$$M = U^* \text{diag}(m_1, m_2 e^{2i\alpha}, m_3 e^{2i\beta}) U^\dagger \quad (20)$$

さらに, 混合行列をニュートリノパラメータで表すと以下の関係式を得ることができる.

$$\begin{aligned} s_{12}^2 &= \frac{|U_{e2}|^2}{1 - |U_{e3}|^2}, & s_{23}^2 &= \frac{|U_{\mu3}|^2}{1 - |U_{e3}|^2}, & s_{13}^2 &= |U_{e3}|^2, \\ c_{12}^2 &= \frac{|U_{e1}|^2}{1 - |U_{e3}|^2}, & c_{23}^2 &= \frac{|U_{\tau3}|^2}{1 - |U_{e3}|^2}. \end{aligned} \quad (21)$$

また, CP の破れの尺度であるヤルスコグ不変量 [23],

$$J = \text{Im}(U_{e1}U_{e2}^*U_{\mu1}^*U_{\mu2}) = s_{12}s_{23}s_{13}c_{12}c_{23}c_{13}^2 \sin \delta \quad (22)$$

も得られる.

式 (10) と (19) を比較するとディラック CP 位相 δ は 0 のように見えるかもしれない. だが, 複素位相の取り方には任意性があり, ヤルスコグ不変量を用いることで, 質量行列の中に含まれることが許される δ を評価することができる.

式 (10), (21), (22) より混合角 s_{ij}^2 とディラック CP 位相 δ は

$$s_{12}^2 = 1 - \frac{2}{3 - \sin^2 \theta}, \quad (23)$$

$$s_{23}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sqrt{6} \sin 2\theta \cos \phi}{3 - \sin^2 \theta} \right), \quad (24)$$

$$s_{13}^2 = \frac{1}{3} \sin^2 \theta, \quad (25)$$

$$\tan \delta = \frac{5 + \cos 2\theta}{1 + 5 \cos 2\theta} \tan \phi, \quad (26)$$

と書ける. また s_{13}^2 を用いて

$$s_{12}^2 = \frac{1 - 3s_{13}^2}{3(1 - s_{13}^2)}, \quad (27)$$

$$s_{23}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{6\sqrt{2s_{13}^2(1 - s_{13}^2)} \cos \phi}{3(1 - s_{13}^2)} \right), \quad (28)$$

$$\tan \delta = \frac{1 - s_{13}^2}{1 - 5s_{13}^2} \tan \phi, \quad (29)$$

と書き直せる. これらの関係式を用いて, 回転角 θ と位相パラメータ ϕ をニュートリノ実験から得られるニュートリノパラメータから算出できる.

3 実験で得られているニュートリノパラメータの許容範囲

本節では, 実験から得られているニュートリノパラメータの許容範囲をまとめる.

ニュートリノの質量階層として NO を仮定した場合にニュートリノ振動実験から導かれた質量 2 乗差 $\Delta m_{ij}^2 = m_i^2 - m_j^2$ と混合角は

$$\begin{aligned} s_{12}^2 &= 0.303_{-0.012}^{+0.012} \quad (0.270 \sim 0.341), \\ s_{23}^2 &= 0.451_{-0.016}^{+0.019} \quad (0.408 \sim 0.603), \\ s_{13}^2 &= 0.02225_{-0.00059}^{+0.00056} \quad (0.02052 \sim 0.02398), \\ \delta/^\circ &= 232_{-26}^{+36} \quad (144 \sim 350), \\ \frac{\Delta m_{21}^2}{10^{-5} \text{eV}^2} &= 7.41_{-0.20}^{+0.21} \quad (6.82 \sim 8.03), \\ \frac{\Delta m_{31}^2}{10^{-3} \text{eV}^2} &= +2.507_{-0.027}^{+0.026} \quad (+2.427 \sim +2.590), \end{aligned} \quad (30)$$

である [17]. ここで, \pm は 1σ での許容範囲の値を示しており, 括弧の中は 3σ での許容範囲の値を示している. 同様にニュートリノの質量階層として IO を仮定した場合は

$$\begin{aligned} s_{12}^2 &= 0.303_{-0.012}^{+0.012} \quad (0.270 \sim 0.341), \\ s_{23}^2 &= 0.569_{-0.021}^{+0.016} \quad (0.412 \sim 0.613), \\ s_{13}^2 &= 0.02223_{-0.00058}^{+0.00058} \quad (0.02048 \sim 0.02416), \\ \delta/^\circ &= 276_{-29}^{+22} \quad (194 \sim 344), \\ \frac{\Delta m_{21}^2}{10^{-5} \text{eV}^2} &= 7.41_{-0.20}^{+0.21} \quad (6.82 \sim 8.03), \\ \frac{\Delta m_{32}^2}{10^{-3} \text{eV}^2} &= -2.486_{-0.028}^{+0.025} \quad (-2.570 \sim -2.406), \end{aligned} \quad (31)$$

となる [17].

この他に, 宇宙マイクロ波背景放射 (CMB) [24, 25] の観測から, ニュートリノ質量和に対して

$$\Sigma m_i < 0.12 - 0.69 \text{ eV} \quad (32)$$

という制限が得られている.

また, ニュートリノレス二重 β 崩壊の探索実験から, ニュートリノ質量行列の 1 行 1 列成分 (ニュー

トリノレス二重 β 崩壊の有効ニュートリノ質量とよばれており, M_{ee} と表記される) の大きさに対して, 次の制限が得られている [26].

$$|M_{ee}| < 0.036 - 0.156 \text{ eV} \quad (33)$$

4 質量階層問題と octant 問題

本節では, M_{TMI} テクスチャーがマジックテクスチャーと最も近くなる時, すなわち, ϵ^2 が最も小さくなる時のニュートリノパラメータの値を数値計算で求める. また, 求めた結果から質量階層問題と octant 問題について考察する.

数値計算で用いる回転角 θ の範囲は, 式 (25) を用いて s_{13} の 3σ の許容領域に満たすように決定した. また, 位相パラメータ ϕ の範囲は, 式 (28) を用いて s_{23}^2 の 3σ の領域を満たすように決定した.

ニュートリノ質量和は $\Sigma m_i < 0.12 \text{ eV}$ とした. プランクグループによれば最も厳しい条件で CMB データを絶対処理したときに得られるニュートリノ質量和の上限が 0.12 eV だからである [25].

最も軽いニュートリノの質量 (NO の場合は m_1 , IO の場合は m_3) の範囲は, CMB の観測結果にしたがい $0 - 0.1 \text{ eV}$ とした. その他のニュートリノの質量範囲は, 質量 2 乗差の観測値の 3σ の許容領域を満たすよう決定した.

上記した範囲でパラメータの値を変化させて 10^6 通りで数値計算を行った結果, M_{TMI} テクスチャーが最もマジックテクスチャーに近づいたときの ϵ^2 の値 (ϵ^2 の最小値) は

$$(\epsilon^2, \epsilon_{\text{Re}}, \epsilon_{\text{Im}})_{\text{min}} = \begin{cases} (0.00002716 \text{ eV}^2, -0.0019 \text{ eV}, -0.0048 \text{ eV}) & \text{(NO)} \\ (0.00004765 \text{ eV}^2, 0.0036 \text{ eV}, 0.0059 \text{ eV}) & \text{(IO)} \end{cases} \quad (34)$$

であった. このときのニュートリノ質量, ニュートリノ混合角, CP 位相, 有効ニュートリノ質量は

$$(m_1, m_2, m_3) = \begin{cases} (0.0302 \text{ eV}, 0.0314 \text{ eV}, 0.0578 \text{ eV}) & \text{(NO)} \\ (0.0512 \text{ eV}, 0.0519 \text{ eV}, 0.0168 \text{ eV}) & \text{(IO)} \end{cases} \quad (35)$$

$$(s_{12}^2, s_{13}^2, s_{23}^2) = \begin{cases} (0.319, 0.02066, 0.445) & \text{(NO)} \\ (0.319, 0.02052, 0.501) & \text{(IO)} \end{cases} \quad (36)$$

$$(\delta, \alpha, \beta) = \begin{cases} (284.5^\circ, 178.19^\circ, 182.20^\circ) & \text{(NO)} \\ (89.7^\circ, 344.35^\circ, 195.44^\circ) & \text{(IO)} \end{cases} \quad (37)$$

$$|M_{ee}| = \begin{cases} 0.031 \text{ eV} & \text{(NO)} \\ 0.049 \text{ eV} & \text{(IO)} \end{cases} \quad (38)$$

であった.

また, 式 (35) からニュートリノ質量の 2 乗の平均 $\Sigma m_i^2/3$ を計算すると

$$\frac{\Sigma m_i^2}{3} = \begin{cases} 0.00174628 \text{ eV}^2 & \text{(NO)} \\ 0.00186576 \text{ eV}^2 & \text{(IO)} \end{cases} \quad (39)$$

となる. 式 (34) と式 (35) を見比べると $\epsilon_{\text{Re}}, \epsilon_{\text{Im}}$ は m_1, m_2, m_3 の 10% ほどの大きさであることがわかる. さらに式 (34) と式 (39) を比較すると ϵ^2 はニュートリノ質量の 2 乗の平均値の 1% ほどの大きさであることがわかる. このことから ϵ^2 はニュートリノ質量と比較して小さい値を取る.

式 (38) より, 有効ニュートリノ質量は NO と IO のどちらの場合も実験で得られている制限をクリアしていることがわかる. また, 質量階層と octant に関して次の結論が得られる.

- 質量階層問題: 式 (34) より, ニュートリノの質量階層が NO であるときの方が IO であるときよりも ϵ^2 の最小値が小さい. よって, ニュートリノの質量階層は NO になることが自然だと考えられる.
- Octant 問題: 式 (36) より, ニュートリノの質量階層が NO のときの s_{23}^2 は 0.5 より小さく, IO のときは 0.5 より大きい. すなわち, NO の場合は 23 角が lower-octant になり, IO の場合は upper-octant になる.

これらの 2 つの結論を総合すると, ニュートリノが魔方陣と関係している場合にはニュートリノ質量階層は NO であり, 23 角は lower-octant であると考えられる.

なお, 残念ながらここで得られた結論は極めて不安定である. ここで使った不安定という言葉の意味を明確にするために, 図 1 (図 2) に NO(IO) の場合のニュートリノパラメータと ϵ^2 の依存性を示した.

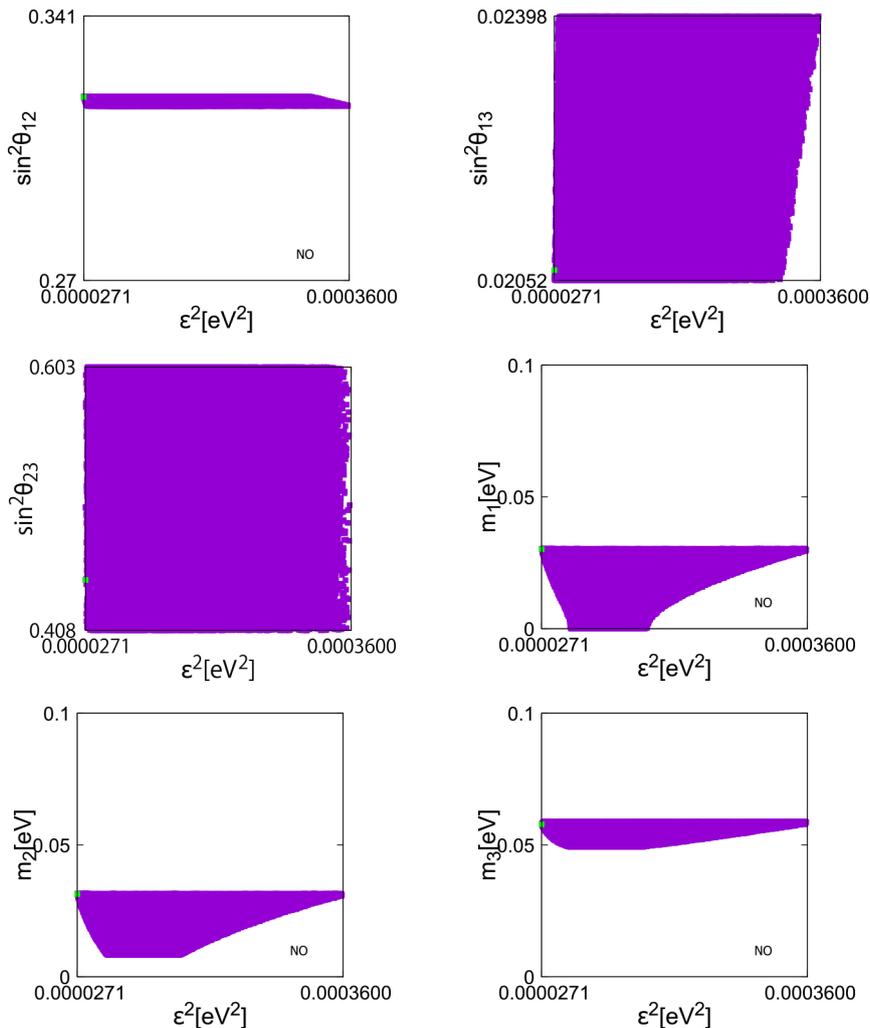


図 1 質量階層が NO のときのニュートリノパラメータと ϵ^2 依存性.

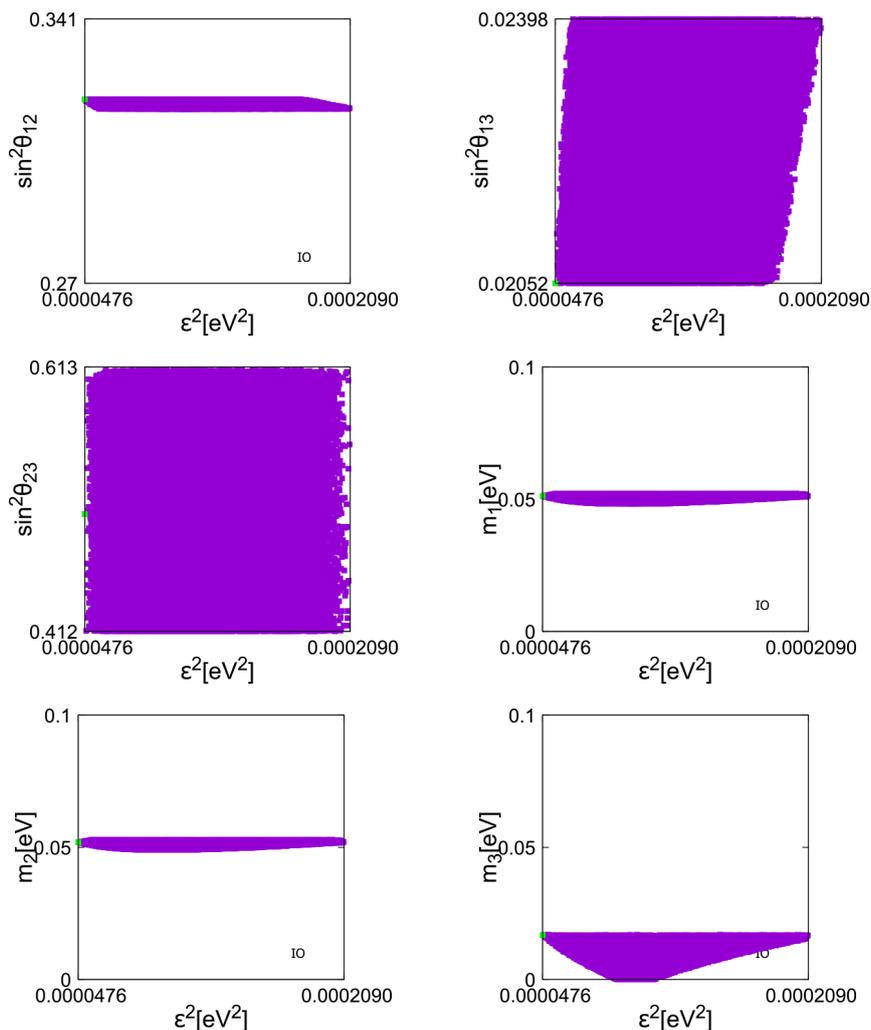


図 2 質量階層が IO のときのニュートリノパラメータと ϵ^2 依存性.

図 1, 2 の横軸はそれぞれ ϵ^2 の最大値と最小値の値を範囲とした. また, 縦軸の範囲は s_{ij}^2 の 3σ の範囲でとっている. さらに縦軸が m_i のときは数値計算範囲である $0 - 0.1 \text{ eV}$ でとっている. 各図の緑色の点は ϵ^2 が最小値のときの点である.

図 1, 2 より, ニュートリノパラメータと ϵ^2 との相関がほぼないことがわかる.

すなわち図 1, 2 の左端, つまり ϵ^2 が最小値をとるような値の付近でもプロットに大きな幅ができています. このことから, ϵ^2 の最小値付近でも各ニュートリノパラメータが様々な値を取ることがわかる. このため, ϵ^2 が最小値から僅かにずれただけで, モデルから予想されるニュートリノパラメータの値が大きく変化してしまう. このことを不安定と表現した. この不安定性の存在はマジック型はニュートリノ質量行列の基準行列として考えにくいことを示している.

だが我々は, ϵ^2 のファインチューニングによって得られた結論であっても, ニュートリノ物理学の未解決問題である質量階層問題と octant 問題に言及できたことには意味があると考えている.

5 まとめ

Harrison と Scott によってニュートリノ質量行列がマジックテクスチャーと関連している可能性が指摘されている. 本研究では, 実験結果の再現性がよい M_{TM1} テクスチャーがマジックテクスチャー

マジックテキストチャーに基づいたニュートリノの質量階層および 2-3 混合角の octant に関する研究

に最も近くなるときのニュートリノパラメータを求めた。その結果、式 (34) より M_{TM1} テクスチャーが最もマジックテキストチャーに近づくのは質量階層が NO のときでそのときの 23 角は lower-octant であることがわかった。また、図 (1),(2) より M_{TM1} テクスチャーがマジックテキストチャーに最も近くなるとき、つまり ϵ^2 が最小値をとるときにはファインチューニングが必要であることも示した。

最後に M_{TM1} テクスチャーが持つ対称性についてコメントしておきたい。 M_{TM1} テクスチャーは以下のように Z_2 変換のもとで不変である

$$S_1^T M_{\text{TM1}} S_1 = M_{\text{TM1}} \quad (40)$$

ここで、

$$S_1 = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} -1 & 2 & 2 \\ 2 & 2 & -1 \\ 2 & -1 & 2 \end{pmatrix}. \quad (41)$$

$$S_1^2 = \text{diag}(1, 1, 1) \quad (42)$$

である。本研究では $M_{\text{TM1}} = M_{\text{magic}} + \Delta M$ という分解を行ったが、この分解の元でも

$$\begin{aligned} S_1^T M_{\text{TM1}} S_1 &= S_1^T (M_{\text{magic}} + \Delta M) S_1 \\ &= S_1^T M_{\text{magic}} S_1 + S_1^T \Delta M S_1 \\ &= M_{\text{magic}} + \Delta M \\ &= M_{\text{TM1}} \end{aligned} \quad (43)$$

が成立している。このため、 M_{magic} と ΔM は M_{TM1} と同様に Z_2 対称性をもつ行列である。 Z_2 対称性は離散的対称性の中で最も単純な対称性である [27]。さらに Z_2 対称性とニュートリノの質量生成メカニズムについても研究がされている [28]。 M_{TM1} テクスチャーはマジックテキストチャーからは、ずれてはいるが、極めてシンプルな Z_2 対称性を満足するようはずれしか許されない。本研究ではニュートリノの質量行列がマジックテキストチャーからずれる理由は問わなかった。我々はこの Z_2 対称性に着目することで、ずれる理由を明らかにできるのではないかと考えている。

参考文献

- [1] N. Chair, *Grassmannian Cohomology Rings and Fusion Rings from Algebraic Equations*, (1997) arXiv:9704138.
- [2] T. Okabe, *Biophysical optimality of the golden angle in phyllotaxis*, Scientific Reports **5**, (2015) 15358.
- [3] T. Sota, S. Yamamoto, J. R. Cooley, *Independent divergence of 13- and 17-y life cycles among three periodical cicada lineages*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **110**, (2013) 6919–6924.
- [4] P. F. Harrison, W. G. Scott, *Permutation Symmetry, Tri-Bimaximal Neutrino Mixing and the S3 Group Characters*, Phys. Lett. B **557**, (2003) 76.
- [5] Y. Hyodo, T. Kitabayashi, *Magic square and Dirac flavor neutrino mass matrix*, Int. J. Mod. Phys. A **35**, (2020) 2050183.
- [6] Y. Hyodo, T. Kitabayashi, *New magic textures of Majorana neutrinos and the baryon asymmetry of the Universe*, Prog. Theor. Exp. Phys. **2021**, (2021) 123B08.
- [7] P. F. Harrison, W. G. Scott, *The Simplest Neutrino Mass Matrix*, Phys. Lett. B **594**, (2004) 324.
- [8] C. S. Lam, *Magic Neutrino Mass Matrix and the Bjorken-Harrison-Scott Parameterization*, Phys. Lett. B **640**, (2006) 260.

- [9] Y. Hyodo, T. Kitabayashi, *Is the magic texture of Majorana neutrinos immanent in Dirac nature?*, Chin. Phys. C **47**, (2023) 043103.
- [10] R. R. Gautam, S. Kumar, *Zeros in the magic neutrino mass matrix*, Phys. Rev. D **100**, (2019) 039902.
- [11] K. Abe, et al., *Indication of Electron Neutrino Appearance from an Accelerator-Produced Off-Axis Muon Neutrino Beam*, PRL **107**, (2011) 041801.
- [12] Z. Z. Xing, S. Zhou, *Tri-bimaximal Neutrino Mixing and Flavor-dependent Resonant Leptogenesis*, Phys. Lett. B **653**, (2007) 278.
- [13] J. D. Bjorken, P. F. Harrison, W. G. Scott, *Simplified unitarity triangles for the lepton sector*, Phys. Rev. D **74**, (2006) 073012.
- [14] C. H. Albright, W. Rodejohann, *Comparing trimaximal mixing and its variants with deviations from tri-bimaximal mixing*, Eur. Phys. J. C **62**, (2009) 599.
- [15] C. H. Albright, A. Dueck, W. Rodejohann, *Possible alternatives to tri-bimaximal mixing*, Eur. Phys. J. C **70**, (2010) 1099.
- [16] S. Dev, D. Raj, *Phenomenology of Trimaximal Mixing with One Texture Equality*, Advances in High Energy Physics. **2022**, (2022) 4952562.
- [17] I. Esteban, M. C. Gonzalez-Garcia, M. Maltoni, T. Schwetz, A. Zhou, *The fate of hints: updated global analysis of three-flavor neutrino oscillations*, J. High Energy Phys. **09**, (2020) 178. See also, NuFIT 5.2 (2022), <http://www.nu-fit.org>.
- [18] P. Deka, K. Bora, *Sensitivity of octant of θ_{23} , CP violation and mass hierarchy in $NO\nu A$ with multinucleon and detector effects*, (2023) arXiv:2308.03702.
- [19] B. Pontecorvo, *Mesonium and Antimesonium*, Sov. Phys. JETP **6** (1957) 429.
- [20] B. Pontecorvo, *Inverse beta processes and nonconservation of lepton charge*, Sov. Phys. JETP **7** (1958) 172.
- [21] Z. Maki, M. Nakagawa, S. Sakata, *Remarks on the Unified Model of Elementary Particles*, Prog. Theor. Phys. **28**, (1962) 870.
- [22] P. A. Zyla, et al., (Particle Data Group), *Review of Particle Physics*, Prog. Theor. Exp. Phys. **2020**, (2020) 083C01.
- [23] C. Jarlskog, *Commutator of the Quark Mass Matrices in the Standard Electroweak Model and a Measure of Maximal CP Nonconservation*, Phys. Rev. Lett. **55**, (1985) 1039.
- [24] S. Vagnozzi, E. Giusarma, O. Mena, K. Freese, M. Gerbino, S. Ho, M. Lattanzi, *Unveiling ν secrets with cosmological data: Neutrino masses and mass hierarchy*, Phys. Rev. D **96**, (2017) 123503.
- [25] N. Aghanim, et al. (Planck Collaboration), *Planck 2018 results. VI. Cosmological parameters*, Astron. Astrophys. **641**, (2020) A6.
- [26] S. Abe, et al. (KamLAND-Zen Collaboration), *Search for the Majorana Nature of Neutrinos in the Inverted Mass Ordering Region with KamLAND-Zen*, Phys. Rev. Lett. **130**, (2023) 051801.
- [27] G. Altarelli, F. Feruglio, *Discrete flavor symmetries and models of neutrino mixing*, Rev. Mod. Phys. **82**, (2010) 2701.
- [28] M. J. S. Yang, *Conditions of general Z_2 symmetry and $TM_{1,2}$ mixing for the minimal type-I seesaw mechanism in an arbitrary basis*, Nucl. Phys. B **982**, (2022) 115893.

X線回折測定による高分子水溶液中の氷結晶構造の 濃度–冷却速度マップ

荒井祐嘉¹, 小田切李沙¹, 佐々木海渡^{2,3}, 喜多理王^{2,3},
伊藤建⁴, 小田慶喜⁵, 新屋敷直木^{*2,3}

¹〒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

²東海大学 理学部 物理学科

³東海大学 マイクロ・ナノ研究開発センター

⁴東海大学 理学部 化学科

⁵東海大学 技術共同管理室

(2023年10月13日受付：2023年12月8日受理)

Concentration-Cooling Rate Map of Ice Crystal Structure in Aqueous Polymer Solutions Studied by X-ray Diffraction Measurements

by

Yuka ARAI¹, Risa OTAGIRI¹, Kaito SASAKI^{2,3}, Rio KITA^{2,3},
Takeru ITO⁴, Yoshiki ODA⁵ and Naoki SHINYASHIKI^{*2,3}

¹*Course of Physics, Graduate School of Science, Tokai University*

²*Department of Physics, School of Science, Tokai University
4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa, 259-1292, Japan*

³*Micro/Nano Technology Center, Tokai University*

⁴*Department of Chemistry, School of Science, Tokai University*

⁵*Technology Joint Management Office, Tokai University*

*Corresponding author: E-mail: naoki-ko@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(Received on Oct. 13, 2023; accepted on Dec. 8, 2023)

Abstract

To analyze the crystal structure of ice in aqueous polymer solutions, X-ray diffraction measurements of aqueous poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) solutions with PVP concentration up to 55 wt. % were performed at -70°C . The cooling rate was varied from 0.8 to $76.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

X-ray diffraction patterns obtained for aqueous PVP solutions with various PVP concentration and cooling rate were classified into three. One is the diffraction pattern of hexagonal ice (I_h), another is that of ice containing cubic sequences interlaced with hexagonal sequence termed stacking-disorder ice (I_{sd}), and other is a pattern with no peak of ice because the aqueous PVP solution dose not crystallized (Liquid). An X-ray diffraction pattern map was created on the concentration and cooling rate plane. At the lower PVP concentration and lower cooling rate on the map is the ice I_h area, and higher PVP concentration and higher cooling rate is the Liquid area. I_{sd} area is observed in between the I_h area and the Liquid area.

Keywords: X-ray diffraction; poly (vinyl pyrrolidone); concentration-cooling rate map; ice structure; polymer

1 緒言

大気圧下では, 氷の構造が hexagonal Ice (氷 I_h), cubic Ice (氷 I_c), stacking disorder Ice (氷 I_{sd}), 氷 XI の 4 種類に分類される. 1 つ目は, 六方晶の氷 I_h であり, 六角形が規則正しく並んでいる. 液体の水をただ冷却した際に得られる氷の構造はすべて氷 I_h である. このことから, 地球上に存在する氷の多くは氷 I_h である. 2 つ目は, 立方晶の氷 I_c である. 氷 I_c は連続した六角形の層が, 1 層毎に六角形の半径の長さずれた氷である [1]. 氷 I_c は水と MgD_2 を用いて, 高压下で水素クラスレートハイドレートを調整し, 100 K で 1 気圧に減圧した後, 脱気しながら昇温することで調製された [2]. この氷 I_c は 250 K で氷 I_h に転移することが報告されている [2]. 3 つ目は, 氷 I_h と氷 I_c の構造がランダムに積層した積層不整合の氷 I_{sd} である. Kaolinite を含む水溶液の液滴を用いて, 氷の stacking disorder の程度を定量化した研究が行われた [3]. この溶液を 30 K/min で冷却し, 様々な温度で形成された氷の X 線回折パターンを測定した. その結果, 氷が形成される温度によって回折パターンが変化し, およそ 240 K 以下で凍結したものは氷 I_{sd} のパターンを示し, それよりも高温では, 凍結温度の上昇と共に氷 I_h のパターンに近づいた [3]. 氷 I_h や氷 I_c , 氷 I_{sd} は酸素の位置が秩序化し, 水素の位置は無秩序である. 一方, 氷 XI は酸素の位置は氷 I_h と同じであるが, 水素の位置も秩序化した相である. 本研究では氷 XI については議論しない.

近年, 誘電分光法 (Broadband Dielectric Spectroscopy) (BDS) を用い, 氷結した様々な水溶液中の水の誘電緩和に関する研究が行われた. ランダムコイル状の高分子, ゼラチン, 牛血清アルブミンを溶質として用いた水溶液やマイクロゲルを形成した高分子が水に分散した系で, 緩和時間の異なる 4 つの水の緩和が観測された [4-9]. 4 つの水の誘電緩和の特徴は詳しく調べられたが水溶液中の水の構造は調べられていない.

poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) はランダムコイル状の水溶性の非電解質高分子であり, 誘電分光法によって PVP 水溶液中の水と PVP の分子運動に関する多くの研究が行われてきた. 0°C 以下で氷結した PVP 水溶液で氷の誘電緩和を観測したところ, 複数の氷の緩和が観測された [5]. この複数の氷の緩和と氷の構造の関係を明らかにするため, 20-40 wt. % PVP 水溶液を室温から -173°C に急冷し, X 線回折測定により氷構造を調べた [10]. この水溶液は融点以下で, 氷と凍結濃縮により濃縮された水溶液に相分離する. X 線回折測定で調べたところ, PVP 濃度の増加とともに, PVP 水溶液中の水の構造は氷 I_h から氷 I_c となることが明らかになった. この結果に対し, PVP 水溶液中の PVP の近傍は氷結せず液体状態の高濃度 PVP 水溶液であり, その周囲の氷結した水は氷 I_c , さらに過剰な水がある場合氷 I_h が形成されると解釈した. また氷 I_c が観測された 20 wt. % PVP 水溶液を -160°C に急冷

し、その後温度を徐々に上げ $-160\sim-20^{\circ}\text{C}$ の温度で X 線回折測定を行ったところ、 -50°C 以下は氷 I_c 、 -20°C では氷 I_h の結晶構造となった。合成高分子や生体高分子水溶液の水の誘電緩和に関する研究 [4-9] では誘電率測定を 25°C から -155°C の範囲で 5°C 毎に温度を下げながら行っている。具体的には、 5°C 温度を下げるのに 50 分かき、その後 20 分間温度を一定に保ち、さらに 30 分間かけて誘電率測定を行った。これらの誘電測定時の平均冷却速度は $0.05^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であった。この平均冷却速度は、X 線回折測定 [10] における試料の冷却速度と比較して非常に小さいと考えられるため、X 線回折測定で観測された氷構造は誘電測定の際に生じた氷構造と異なると考えられる。そのため氷結した水溶液中の水の誘電緩和と氷構造の関係を明らかにするためには、X 線回折測定において様々な高分子濃度で冷却速度を系統的に変化させ、冷却速度と氷構造の関係を明らかにする必要がある。

以前の PVP 水溶液の X 線回折測定 [10] では、PVP 水溶液をループ径 0.3 mm 、ループの繊維径 $20\ \mu\text{m}$ の結晶マウント用ループに付着させ、これに直接窒素ガスを吹きつけて PVP 水溶液を冷却した。そのため測定毎に試料の量が一定ではないことと、PVP 水溶液の水が蒸発している問題があると考えられた [10]。また、ループに付着した微量な試料の温度を実測することができないため、以前の報告で示した温度は試料の温度 (T_{sample}) ではなく吹付窒素ガスノズル内の窒素ガス温度 (T_{PV}) であった [10]。X 線回折測定において装置で設定する温度冷却速度は窒素ガスの冷却速度 ($|dT_{\text{SV}}/dt|$) であり、試料の冷却速度 ($|dT_{\text{sample}}/dt|$) ではない。 T_{PV} は X 線回折装置の窒素ガス吹き付けノズル先端からノズル内部 22 mm の位置の窒素ガス温度を計測している。そのため T_{sample} を測定し、 $|dT_{\text{sample}}/dt|$ を確認する必要がある。

誘電測定における水溶液の水構造を明らかにするためには、X 線回折測定における上記の問題を解決するとともに、氷構造に対する高分子濃度と冷却速度の影響を明らかにする必要がある。本研究では X 線回折測定において試料をループに付着させるのではなく、試料をポリイミドキャピラリーに入れることで試料の蒸発を避けた。また、正確な試料冷却速度を求めるため、吹付窒素ガス温度と試料温度の関係を得るためにキャピラリーに氷結しない濃度の試料と熱電対を封入し試料温度を測定した。また、PVP 水溶液の濃度と冷却速度を系統的に変化させて X 線回折測定を行い、横軸を PVP 濃度、縦軸を冷却速度とした平面上でマップを作成し氷構造を明らかにした。

2 実験方法

試料は純水製造装置である Simplicity UV (メルク株式会社) で滅菌・脱塩処理を施した比抵抗 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ の純水、Sigma-Aldrich 社製品の重量平均分子量 $10,000\text{ g/mol}$ の PVP を用いて、 $30\sim 55\text{ wt. \%}$ PVP 水溶液を調製した。

X 線回折測定には単結晶 X 線回折装置である XtaLAB PRO P200 (株式会社リガク) を用いて行った。この装置図を Fig. 1 に示す。線源は $\text{CuK}\alpha$ ($1.54187\ \text{\AA}$)、線源から X 線検出器までの距離は 50 mm 、分解能は $1\ \text{\AA}$ (回折角 $2\theta = 100\text{ deg}$)、露光時間は 300 秒 である。内径 1.0 mm 、長さ 7.0 mm のポリイミドキャピラリー KN01-ST10-T (ケイネックス株式会社) に $5.0 \times 10^{-3}\text{ mL}$ の PVP 水溶液を詰めた。これをゴニオベースの先端にはめ、試料の蒸発を防ぐために、ポリイミドキャピラリーの上端を歯科印象材で塞いだ。その後 10°C の窒素ガスが上部から吹き付けられているゴニオステージにゴニオベースをセットした。PVP 水溶液を $1\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の設定範囲の様々な吹付け窒素ガス冷却速度で冷却したのち、窒素ガス吹付温度 -70°C で X 線回折測定を行った。得られた回折像から CryAlisPro (株式会社リガク) により回折パターンを得た。本測定の試料温度はドライな窒素ガス吹付によって制御しているため結露しない。また、結露した水が氷結すると試料以外の氷のピークが観測されることが懸念される。しかし、氷結していない液体状態の水溶液でその影響は観測されていない。そのため、キャピ

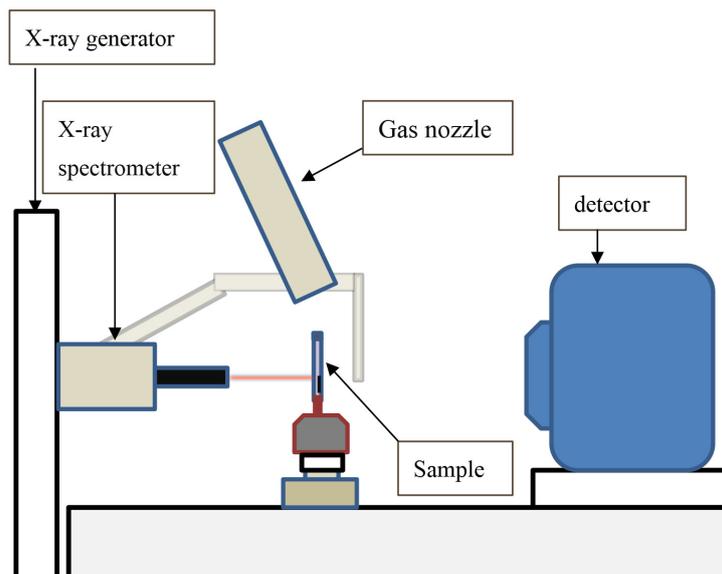


Fig. 1 X線回折測定に用いた XtaLab PRO P200 の装置図.

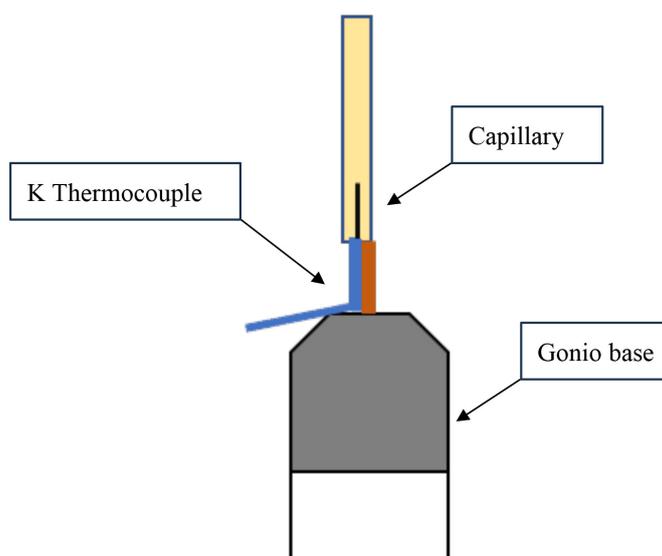


Fig. 2 X線回折測定における試料の実測自体の温度 T_{sample} 測定の場合の試料付近の略図.

ラリ周りには測定に影響する結露はないと判断した.

T_{sample} の測定系の略図を Fig. 2 に示す. 試料をセットするゴニオベースに K 熱電対 (ケニス株式会社) を 1 本固定し, K 熱電対先端の测温部分に試料の X 線回折測定で用いたものと同じポリイミドキャピラリを被せた. ポリイミドキャピラリの中に氷結しない 54 wt.% PVP 水溶液を入れ, 上端を歯科印象材で塞いだ. T_{sample} の計測は 4 ch デジタル温度データロガー (ケニス株式会社, 型番: C520) を用いた. 窒素ガス設定温度 (T_{SV}) を 10 から -70°C まで変化させる間に $1\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の範囲の様々な $|dT_{\text{SV}}/dt|$ に設定し T_{sample} を計測した.

3 結果と考察

Fig. 3 に 54 wt.% PVP 水溶液を $|dT_{\text{SV}}/dt| = 100, 50, 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却した際の $T_{\text{SV}}, T_{\text{PV}}$.

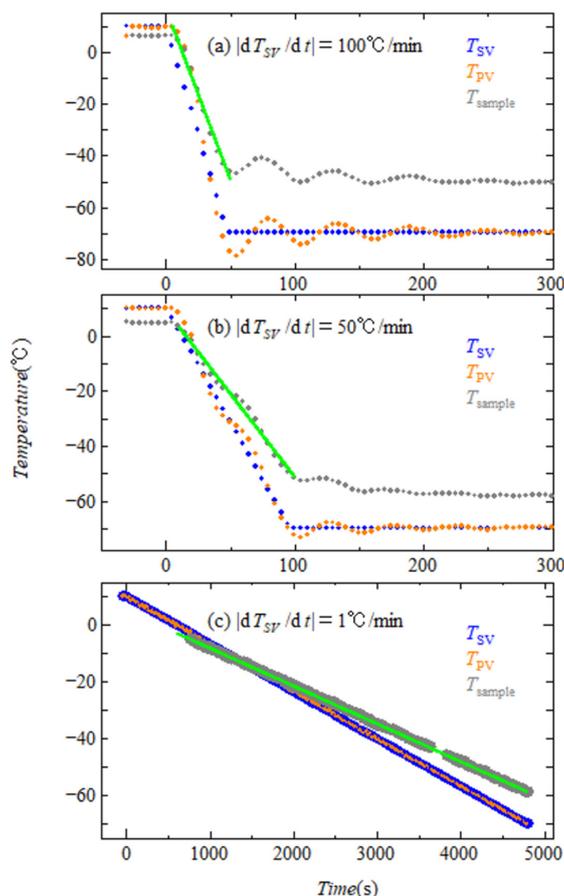


Fig. 3 X 線回折測定装置の設定温度 T_{SV} を 10°C から -70°C の範囲で $|dT_{SV}/dt| = 100, 50, 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で変化させた場合の T_{SV} , 吹付窒素ガスノズル内の窒素ガス測定温度 T_{PV} , 試料温度 T_{sample} の時間に対するプロット. 緑色の実線は T_{SV} が 0°C から -70°C に変化した時間における T_{sample} の近似直線. (a) (b) (c) はそれぞれ $|dT_{SV}/dt| = 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

T_{sample} の時間に対する変化を示す. 横軸が測定時間 (s), 縦軸が温度 ($^{\circ}\text{C}$) である. Fig. 3(a) に示した $|dT_{SV}/dt| = 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の設定冷却速度では T_{sample} は T_{SV} に追いつかず, T_{SV} が -70°C に到達後も緩やかに下がり続けている. 試料の実際の冷却速度を決定するため T_{SV} が 0°C から -70°C に変化する時間の範囲で T_{sample} に対して近似直線を引き, 試料の冷却速度, $|dT_{\text{sample}}/dt|$ を求めた. Fig. 3(b) は $|dT_{SV}/dt| = 50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Fig. 3(c) は $|dT_{SV}/dt| = 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である. 冷却速度が小さくなるにつれ, T_{sample} は T_{SV} や T_{PV} に近く, $|dT_{SV}/dt|$ と $|dT_{\text{sample}}/dt|$ の差が小さい. Fig. 4 に $|dT_{SV}/dt|$ に対する $|dT_{\text{sample}}/dt|$ のプロットを示す. 黒の実線は T_{sample} に対する近似直線であり, 試料の冷却速度 $|dT_{\text{sample}}/dt|$ をこの近似直線から求めた. この近似直線を式 (1) に示す.

$$|dT_{\text{sample}}/dt| = 0.67|dT_{SV}/dt| \quad (1)$$

Fig. 5 に文献 [11] の Figure 1 の理論的に得られた純水の X 線回折パターンを再現したものを示す. これは $2\theta = 22^{\circ}$ の最も大きい X 線回折ピークの高さを最大ピーク I_0 として I/I_0 を示した. Fig. 5(a) はピークが 9 つ観測される氷 I_h の X 線回折パターンである. Fig. 5(b) は氷 I_c の X 線回折パターンである. 氷 I_c の X 線回折パターンでは, 氷 I_h の 9 つのピークのうち 2θ が 24.26° , 40.09° , 47.41° の 3 つのピークのみが観測される. 氷 I_c の X 線回折パターンに, 氷 I_h で観測されるよりも強度の小さな $2\theta = 22.82^{\circ}$ のピークが加わったものが氷 I_{sd} の X 線回折パターンである [11]. Fig. 6, 7 に様々な

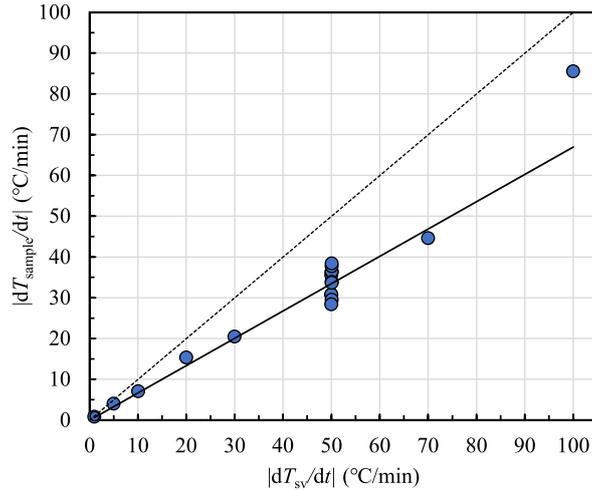


Fig. 4 X線回折測定における試料冷却時の設定冷却速度 $|dT_{sv}/dt|$ に対する試料実測冷却速度 $|dT_{sample}/dt|$. 黒色の破線は $|dT_{sample}/dt| = |dT_{sv}/dt|$ の場合を示し, 黒色の実線は $|dT_{sample}/dt|$ である.

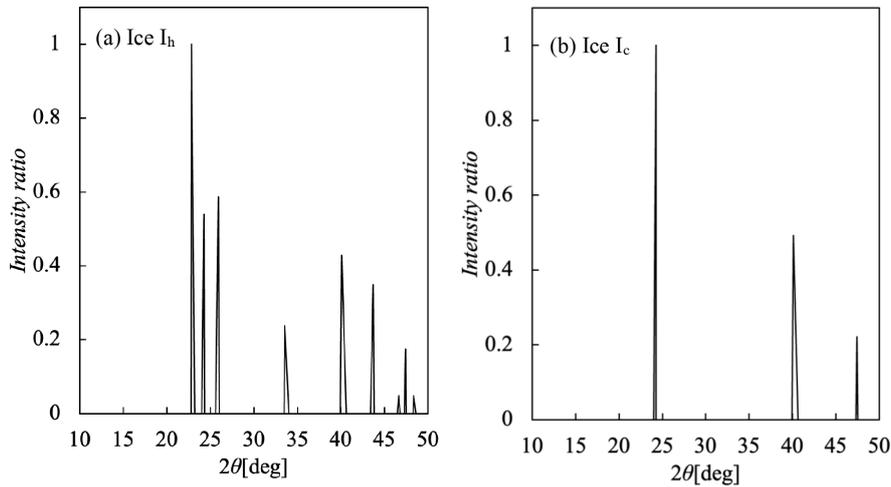


Fig. 5 理論的に得られた純水の X 線回折パターン. 文献[11]の Figure 1 の $2\theta = 22^\circ$ の最も大きな X 線回折ピークの長さを I_0 として強度比 I/I_0 を示した. (a) は氷 I_h . (b) は氷 I_c .

冷却速度で冷却した 45 wt. % (Fig. 6) および 50 wt. % (Fig. 7) PVP 水溶液の X 線回折パターンを示す. 一方, Fig. 6 および 7 に示した一部の回折パターンは Fig. 5(a) の氷 I_h のものと類似のものもあるが, 氷 I_h とは異なる氷 I_{sd} の回折パターンのももある. また氷 I_h や氷 I_{sd} で観測される氷特有の回折パターンを示さない条件がある. そのため Fig. 6, 7 に示した回折パターンを, その特徴に応じて次のように分類した. 氷 I_{sd} で観測される回折ピークは全て氷 I_h で観測される回折ピークと同一の回折角 2θ で観測される. 一方, 氷 I_h では観測されるが氷 I_{sd} では観測されないピークがあるため, これらを分類に用いることが可能である. ただし, ピーク強度の絶対値は試料に対する X 線照射のわずかな変化の影響を受け, 測定ごとにいくらか変化してしまう. そのため, 氷 I_h と氷 I_{sd} の両方で観測され比較的強度の大きい回折角 $2\theta = 40^\circ$ のピークを基準にした. 一方, 回折角 34° に現れるピークは, 氷 I_{sd} には存在せず, 氷 I_h で観測される. 後に述べるように, このピークと回折角 40° のピークの強度比は, 純水の測定では比較的再現性がよい. これらのことから, 回折角 40° のピーク強度 (I_{40}) と 34° の強度 (I_{34}) の比を用い, Fig. 6, 7 の回折パターンを氷 I_h または氷 I_{sd} を含む条件, 氷 I_h と氷 I_{sd} の両方をあ

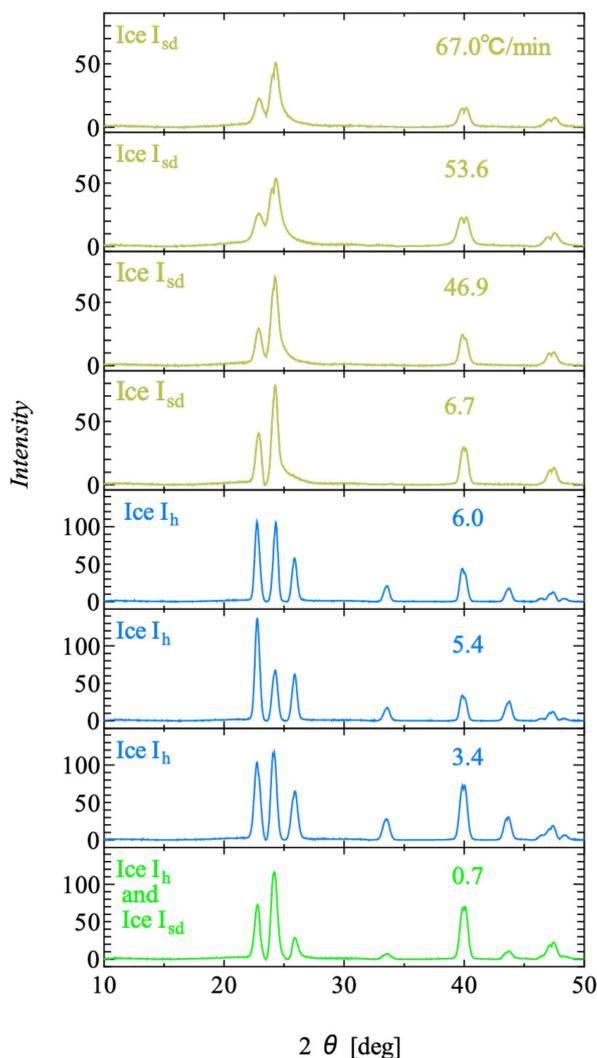


Fig. 6 様々な冷却速度で冷却した 45 wt.% PVP 水溶液の X 線回折パターン。各パネル左上は氷の構造（分類方法は本文参照）、右上の数字は試料冷却速度 $|dT_{\text{sample}}/dt|$ 。回折パターンの色は分類した氷構造を示し、黄色：Ice I_{sd} 、青色：Ice I_{h} 、緑色：Ice I_{h} and Ice I_{sd} である。

る程度含む条件、氷特有のピークが観測されない氷結していない液体状態の水溶液の条件に分類した。

Fig. 8 に純水を 10°C から -70°C まで冷却速度 $125^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却し、 -70°C で測定した X 線回折パターンを示す。純水の X 線回折測定を 10 回行った結果、 I_{34}/I_{40} は 0.62 と 0.94 の間の値を示し、平均値は 0.79、標準偏差は 0.13 である。Fig. 8 は $I_{34}/I_{40} = 0.84$ である I_{34}/I_{40} が中央値の X 線回折パターンである。純水を冷却した場合の Fig. 8 の回折パターンは Fig. 5(a) に示した理論的に得られた氷 I_{h} のものと同じ回折角に類似した強度比のピークが観測された。また Fig. 8 の純水の I_{34}/I_{40} は理論的に得られた Fig. 5(a) の氷 I_{h} の値よりも同等あるいは僅かに大きな値であるため、純水を冷却した場合、氷は氷 I_{h} のみを含むと考えられる。一方、氷 I_{sd} の PVP 水溶液の回折パターンは $I_{34}/I_{40} = 0$ となる。

氷 I_{h} と氷 I_{sd} の両方を含む場合、その割合に応じて I_{34}/I_{40} は 0 と 0.79 の間の値を示す。Fig. 6, 7 において、誤差を含めて氷 I_{h} が確実にあると考えられる I_{34}/I_{40} が 0.2 以上の場合、Ice I_{h} と示し、 I_{34}/I_{40} が 0.04 以下の場合には Ice I_{sd} と示した。 I_{34}/I_{40} が 0.04 より大きく 0.2 より小さい場合、多くは氷 I_{sd} で氷 I_{h} も多少含んでいると考え Ice I_{h} and Ice I_{sd} と示した。また I_{34}/I_{40} が 0.04 より大きく 0.2 より小さいが、回折角 24° の強度 I_{24} の値が 20 以下の場合、わずかな氷 I_{sd} を含むとみなし Liquid

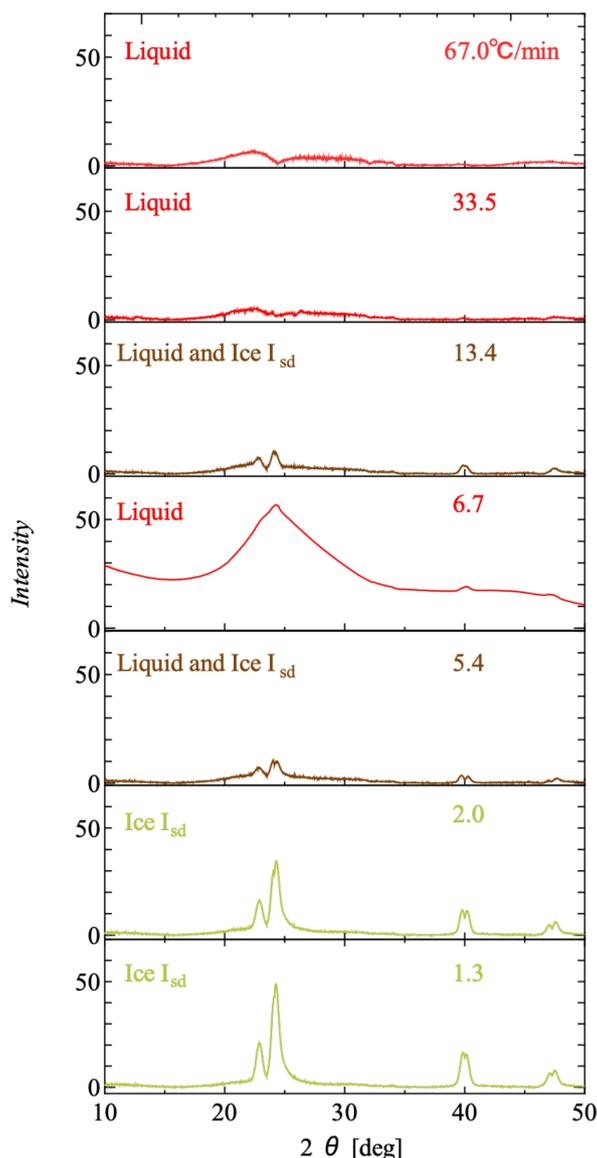


Fig. 7 様々な冷却速度で冷却した 50 wt.% PVP 水溶液の X 線回折パターン. 各パネル左上は氷の構造 (分類方法は本文参照), 右上の数字は試料冷却速度 $|dT_{\text{sample}}/dt|$. 回折パターンの色は分類した氷構造を示し, 赤色: Liquid, 茶色: Liquid and Ice I_{sd} , 黄色: Ice I_{sd} である.

and Ice I_{sd} と示した. Fig. 6 に示した 45 wt.% PVP 水溶液の X 線回折パターンは高冷却速度の場合, 氷 I_{sd} だが低冷却速度の場合氷 I_{h} であった. Fig. 7 に示した 50 wt.% PVP 水溶液の X 線回折パターンは, 高冷却速度では氷結せず液体状態であったが, 低冷却速度では氷 I_{sd} となった.

このように分類した PVP 水溶液の X 線回折パターンが様々な濃度と冷却速度でどのように観測されたかを示すために Fig. 9 に横軸が濃度, 縦軸が試料の冷却速度 $|dT_{\text{sample}}/dt|$ の PVP 水溶液中の氷構造の濃度-冷却速度マップを示す. 青色が氷 I_{h} の領域, 黄色が氷 I_{sd} の領域, 赤色が氷結せず液体状態の領域である. 緑色や茶色の領域は, 未確定の領域である. この領域は Fig. 6, 7 の回折パターンで決めた分類に従って色分けしたプロットを元に決定した. Fig. 9 より, PVP 水溶液中の氷は PVP 濃度が低いと氷 I_{h} の構造, より PVP 濃度が高いと氷 I_{sd} の構造となる. さらに PVP 濃度が高いと氷結しないことが分かる. また PVP 濃度範囲 41~45 wt.% の PVP 水溶液では, 同じ濃度でも冷却速度によって氷構造が異なり, 低冷却速度で氷 I_{h} , 高冷却速度で氷 I_{sd} となる. さらに 50 wt.% PVP 水溶液では,

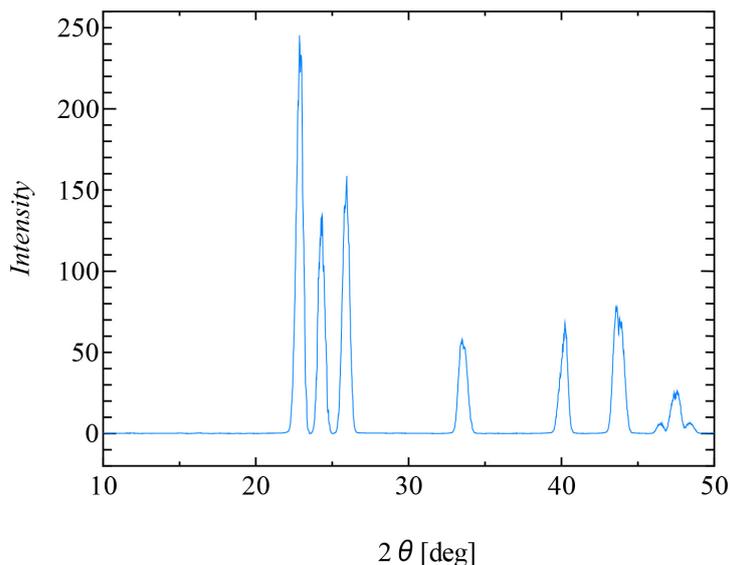


Fig. 8 純水を $|dT_{\text{sample}}/dt| = 125^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 10°C から -70°C に冷却後、 -70°C で測定した X 線回折パターン。

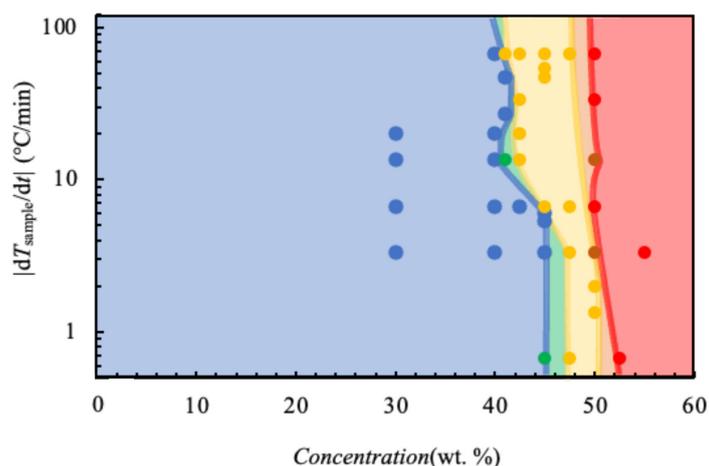


Fig. 9 PVP 水溶液の X 線回折パターンによって分類した氷構造の冷却速度-濃度マップ。プロットの色は分類した氷構造で、青色：Ice I_h ，緑色：Ice I_h and Ice I_{sd} ，黄色：氷 I_{sd} ，茶色：Liquid and Ice I_{sd} ，赤色：Liquid である。領域はプロットを元に色分けし、青色：Ice I_h ，黄色：Ice I_{sd} ，赤色：Liquid，緑色・茶色：未確定である。

低冷却速度の場合氷 I_{sd} であり高冷却速度の場合は氷結せず氷の回折パターンは観測されない。

4つの氷の緩和が観測された誘電測定の冷却速度 [4-9] に比べ、X 線回折測定における冷却速度は非常に大きいため、X 線回折測定では誘電測定に比べ凍結開始温度が低くなると考えられる。以前、様々な濃度で Kaolinite を混ぜた水溶液中の小さな液滴を冷却速度 $30\text{ K}/\text{min}$ で冷却して様々な温度で形成された氷の X 線回折測定が行われた [3]。その結果、氷が形成される温度によって回折パターンが変化し、およそ 240 K 以下で凍結したものは氷 I_{sd} のパターンを示すが、それよりも高温では、凍結温度の上昇と共に氷 I_h のパターンに近づいた [3]。また、オイルマトリクスに懸濁した液滴を用いて、氷 I_c の安定性を調べた研究では、 0°C 以下で氷が形成される場合、凍結温度によって氷 I_h と氷 I_{sd} の割合は変化するが、氷 I_h と氷 I_{sd} の両方の氷が観測された [12]。263 K で凍結した氷はほぼ氷 I_h であるが、243 K、

238 K, 233 K, 228 K と凍結温度が低くなるにつれ, 氷 I_h の割合は 72%, 59%, 47%, 53% と減少し氷 I_{sd} の割合は 28%, 41%, 53%, 47% と増加することが報告された [12]. また氷 I_{sd} をアニールすると, 時間とともに氷 I_h のみで観測される 2θ が $26^\circ, 33^\circ, 44^\circ$ のピークは全て強度が上昇し, 氷 I_{sd} から氷 I_h に変化することが明らかにされた [12]. これらの報告をふまえると, 本研究で観測した PVP 水溶液では, より低温で形成した氷により多くの割合で氷 I_{sd} が含まれていると考えられる. さらに高濃度 PVP 水溶液では氷 I_{sd} が形成されると, 高冷却速度では氷 I_{sd} が氷 I_h に変化するための十分な時間が与えられず, 氷 I_{sd} が観測されると考えられる. Fig. 9 の黄色の領域が氷 I_{sd} を形成する冷却速度, 濃度領域である. 本研究での最大の冷却速度は $67.0^\circ\text{C}/\text{min}$ であるが, 冷却速度をさらに速くすると, この黄色の領域は低濃度側に広がり, 冷却速度が遅いと低濃度側から狭くなると推測できる. 黄色の範囲の高濃度 PVP 水溶液は高分子が多いため, 氷 I_h が形成される時間が与えられず, 氷 I_{sd} になると考えている. またピークが確認されなかった濃度では, 氷 I_{sd} が観測された濃度の試料よりも PVP 濃度が高く, 氷の形成に時間が必要である, あるいは冷却速度が速いため, 氷が作られないまま低温に達したと考えられる.

本研究で作成した Fig. 9 の濃度-冷却速度マップの氷 I_h と氷 I_{sd} の境目は, 氷 I_{sd} が 100% に近いところで分けたため, 氷 I_h と示した領域には, 氷 I_h のみが存在するのではなく, 氷 I_h と氷 I_{sd} が混ざった状態も含まれている. 今後, この領域に分類した条件で冷却した PVP 水溶液の氷 I_h と氷 I_{sd} の割合を調べる必要がある. 本研究の測定温度である -70°C より高い温度では一度形成された氷 I_{sd} が氷 I_h に変化するという報告があるため, 様々な温度でアニールした試料の X 線回折測定を行うことで, 氷 I_{sd} から氷 I_h への変化にかかる時間や温度を明らかにする必要がある.

4 まとめ

30~55 wt. % の PVP 水溶液を 10 から -70°C の設定温度範囲で $0.7\sim 67.0^\circ\text{C}/\text{min}$ の様々な設定冷却速度で冷却したのち X 線回折測定を行った. 観測された様々な X 線回折パターンを PVP 水溶液の氷構造の濃度-冷却速度マップに示した. PVP 水溶液の氷構造の濃度-冷却速度マップより, 低濃度側では氷 I_h , 濃度が高くなるにつれて氷 I_{sd} , 液体状態の氷結しない領域が現れた. さらに PVP 水溶液の PVP 濃度 41~45 wt. % では, 高冷却速度の場合氷 I_{sd} , 低冷却速度の場合氷 I_h となった. また, PVP 濃度 50 wt. % では高冷却速度は氷結せず, 低冷却速度は氷 I_{sd} となった.

PVP 水溶液では氷 I_h だけでなく氷 I_{sd} が現れた. 高分子を多く含む高濃度 PVP 水溶液は粘性が高いため, 水分子が氷 I_h 構造を形成する時間を十分に与えられずに低温に達し, 氷 I_{sd} が形成されると考えられる. そのため本研究で観測した PVP 水溶液は, より低温で形成した氷に多くの割合で氷 I_{sd} が含まれると考えられる. そのため高濃度側で氷 I_{sd} が形成されると高冷却速度では氷 I_{sd} が氷 I_h に変化する十分な時間が与えられず, 氷 I_{sd} が観測されたと考えられる.

謝辞

本研究の一部は, JSPS 科研費 22K03559, 23K13075 の助成を受けて遂行された. 関係各位に深謝する.

参考文献

- [1] T. L. Malkin, B. J. Murray, A. V. Brukhno, J. Anwar, and C. G. Salzmann, *Structure of ice crystallized from supercooled water*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **109** (2012) 1042d-1045.
- [2] 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., **19** (2020) 663–668.
- [3] T. L. Malkin, B. J. Murray, C. G. Salzmann, V. Molinero, S. J. Pickering, and T. F. Whale, *Stacking disorder in ice I*, Phys. Chem. Chem. Phys., **17** (2015) 60–76.
- [4] N. Shinyashiki, M. Shimomura, 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** (2007) 10079–10087.
- [5] M. Fujii, K. Sasaki, Y. Matsui, S. Inoue, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Dynamics of Uncrystallized Water, Ice, and Hydrated Polymer in Partially Crystallized Poly(vinylpyrrolidone)-Water Mixtures*, 2020, J. Phys. Chem. B, **124** (2020) 1521–1530.
- [6] T. Tsukahara, K. Sasaki, R. Kita, and N. Shinyashiki, *Dielectric relaxations of ice and uncrystallized water in partially crystallized bovine serum albumin-water mixtures*, Phys. Chem. Chem. Phys., **24** (2022) 5803–5812.
- [7] 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** (2014) 124506.
- [8] 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** (2017) 265–272.
- [9] T. Yasuda, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Dielectric Relaxation of Ice in Gelatin-Water Mixtures*, J. Phys. Chem. B, **121** (2017) 2896–2901.
- [10] 藤井慎季, 安川裕生, 高塚将伸, 三澤寿之, 伊藤建, 新屋敷直木, “X 線回折法による氷結した Poly (vinyl pyrrolidone) 水溶液中の水の結晶構造に関する研究”, 東海大学紀要理学部, **55** (2019) 71–85.
- [11] A. Thorm, J. Parkhurst, P. Emsley, R. A. Nicholls, M. Vollmar, G. Evans, and G. N. Murshudov, *a graphical tool X-ray diffraction data analysis*, Acta Cryst., **D73** (2017), 729–737.
- [12] B. J. Murray and A. K. Bertram, *Formation and stability of cubic ice in water droplets*, Phys. Chem. Chem. Phys., **8** (2006), 186–192.

海洋性発光バクテリア *Vibrio fischeri* の生物発光強度に及ぼす Werner 型錯体の酸化還元電位およびイオン価の影響

関根嗣晃¹, 池田四郎², 関根嘉香*³

¹東海大学大学院 総合理工学研究科 総合理工学専攻

〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1

²東海大学大学院 地球環境科学研究科 地球環境科学専攻

〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1

³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

(2023 年 10 月 13 日受付；2023 年 12 月 8 日受理)

Effect of redox potential and ion valency of Werner-type metal complexes on the bioluminescence intensity of marine luminescent bacterium *Vibrio fischeri*

by

Hideaki SEKINE¹, Shiro IKEDA² and Yoshika SEKINE*³

¹Graduate School of Science and Technology, Tokai University

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

²Graduate School of Earth and Environmental Sciences, Tokai University

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

³Department of Chemistry, School of Science, Tokai University

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

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

(Received on Oct. 13, 2023; accepted on Dec. 8, 2023)

Abstract

Marine bioluminescent bacterium, *Vibrio fischeri*, is currently used for determining the toxicity of environmental contaminants. Heavy metal ions, such as Co^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} , in aquatic samples have been known to inhibit the bacterial bioluminescence, whilst we previously found the inhibition (*INH*) was reduced by the formation of octahedral Werner-type metal complexes with bidentate ligands, ethylenediamine and glycine. Though we thought this phenomenon was influenced not only by the complex structure but also by bioavailability, it was not fully explained. In this study, we aimed to explain this nature focusing on the redox potential (*ORP*) and ion valency of each complex solution. The *ORP* was measured for each complex solution and total ion valency was calculated for glycine complexes. The results showed a good linearity was found for ethylenediamine complexes between *ORP* and *INH*, with significant coefficients of determination (>0.9). No clear relationship between *ORP* and *INH* was found for glycine complexes, whilst the *INH* tended to increase with an increase in total ion valency of glycine complexes from zero to +2 which relates to bioavailability of such metal ions by *Vibrio fischeri*.

Keywords: Metal complex; Bioluminescent bacteria; *Vibrio fischeri*; Redox potential; Ion valency

1 緒言

海洋性発光バクテリア *Vibrio fischeri* (以下 *V. fischeri*) は, 細胞密度の増加に伴い quorum sensing (細胞密度感知システム) が誘発され, ルシフェリン-ルシフェラーゼ系の酵素反応により波長 490 nm の生物発光を示す [1-3]. しかしながら, 重金属イオン等の化学物質との接触によって細胞増殖の抑制や酵素活性の阻害が生じると, *V. fischeri* の生物発光は阻害され, 発光強度は減少する. この性質に基づき, 化学物質の *V. fischeri* に対する生物発光阻害度 (Bioluminescence Inhibition, 以下 *INH*) は, 化学物質の有害性の指標となり, 発光細菌試験は種々の化学物質を含む環境試料 (大気, 土壌, 河川水, フライアッシュ等) のバイオアッセイに広く利用され [4-11], また国際標準化機構 (ISO) により急性毒性試験法としても規格化されている [12].

筆者らは先行研究において, 中心金属イオンとして Co^{2+} , Zn^{2+} および Cu^{2+} を対象に両座配位子としてエチレンジアミン (以下 en) およびグリシン (以下, 配位子としては gly^- , 化学物質名としては Gly 使用) を反応させて Werner 型錯体を合成し, 錯体の配位構造が *V. fischeri* の発光強度に及ぼす影響を検討した. その結果, これら重金属イオンの *INH* が錯体の配位構造により緩和されることを示した [13]. この現象には錯体構造のみならず, *V. fischeri* による生物利用性が関与すると考えられたが, 十分に説明することは困難であった.

V. fischeri の生物発光強度に影響を与える物理化学的要因として, 紫外線, 酸化還元電位および浸透圧が知られている [14]. 本研究の目的は, *V. fischeri* の発光強度に及ぼす金属錯体の配位構造の影響を明らかにすることであり, 酸化還元電位 (Redox potential, 以下 *ORP*) に着目し, 各錯イオン溶液の *ORP* と *INH* の関係について検討した. 一方, en 錯体は配位数が変化してもイオン価は常に +2 であるが, Gly 錯体は配位数によって見かけのイオン価は 0 から +2 まで変化する. イオン価は *V. fischeri* による生物利用性に関係すると考えられ, 各錯体溶液のイオン価と *INH* の関係を検討した. その結果, 金属錯体の *INH* には *ORP* またはイオン価が関係することが明らかになったので報告する.

2 実験方法

2.1 金属錯体の調製

金属錯体は既報[13]と同様に調製した。硫酸コバルト(II)七水和物および硫酸亜鉛(II)七水和物、硫酸銅(II)五水和物は富士フィルム和光純薬製試薬特級を用い、滅菌イオン交換蒸留水で溶解・希釈して0.010 M-CoSO₄水溶液、0.010 M-ZnSO₄水溶液および0.010 M-CuSO₄水溶液をそれぞれ調製した。また en および Gly は、富士フィルム和光純薬製試薬特級を用い、滅菌イオン交換蒸留水で溶解・希釈して0.010 M-en 水溶液および0.010 M-Gly 水溶液をそれぞれ調製した。試験管内の0.010 M-金属イオン溶液1.0 mLに0.010 M-配位子水溶液を0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, および5.0 mLそれぞれ添加し、滅菌イオン交換蒸留水で全量を10 mLになるように定容した。金属イオンのモル濃度 C_M に対する配位子のモル濃度 C_L の比 C_L/C_M は0~5.0となる。尚、*V. fischeri* に対する各金属イオンの影響の強さを考慮し、Co²⁺ 錯体はこのまま供試し、Zn²⁺ および Cu²⁺ 錯体は10 μMに希釈して供試した。

2.2 酸化還元電位 (ORP) および pH の測定

各金属錯体溶液の ORP はペン型 ORP 計 (アズワン製 ORP70) を用いて繰り返し3回測定した。また pH はコンパクト pH メーター LAQUA twin (HPORIBA 製 pH-11B) を用いて繰り返し3回測定した。

2.3 イオン価の推定

Gly 錯体については、配位子の配位数によって、イオン価が-1, +0, +1, +2に変化する。一方、調製した Gly 錯体溶液は、配位数の異なる錯体の混合物であることから、見かけのイオン価を推定した。各溶液中の1~3配位の金属錯体の存在割合は、既報[13]に示したように逐次安定度定数[17]から推定し、これに各錯体のイオン価を乗じ、これらの総和を見かけのイオン価とした。Table 1に各 Gly 錯体の各モル比での存在割合、見かけのイオン価を示した。

2.4 生物発光阻害度 (INH) の測定

各金属錯体の *V. fischeri* に対する INH の値は既報[13]より引用した。配位子と金属イオンのモル濃度比 C_L/C_M に対する INH の変化を Appendix に示す。

3 結果および考察

3.1 エチレンジアミン錯体

各試験管溶液中の en と金属イオンのモル比 C_{en}/C_M に対する試料溶液の ORP の変化を Fig. 1 に示す。ORP は $n=3$ の平均値である。Co²⁺-en 錯体では、モル比 C_{en}/C_{Co} の増加に伴い ORP が顕著に減少し、モル比が3.0の領域で顕著な低下が確認された。その他の錯体ではモル比の増加に伴う ORP の低下は緩やかであった。

各モル比の生物発光阻害度 ORP と INH の関係を Fig. 2 に示す。いずれの金属錯体についても、ORP が増加すると INH が直線的に増加する傾向が見られた。そこで、金属イオン毎に最小二乗法による直線回帰式を求めた。Table 2 に結果を示す。決定係数 r^2 は0.86~0.90 となり、いずれの金属イオンについても有意な直線関係を示した。*V. fischeri* は生物発光を細胞膜表面の呼吸鎖で消費出来な

Table 1 Estimated coordination structure and total valence of glycine complexes.

C_M	C_{gly^-}/C_M	Abundance of $\{C[M(\text{gly}^-)_i(\text{H}_2\text{O})_{6-2i}]^{2-i}\}$				Estimated total ion valency of complexes
		$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	
Co^{2+} 1.0 mM	0	1.0	0	0	0	2.0
	0.5	0.65	0.33	0.023	0.000053	1.6
	1.0	0.40	0.51	0.09	0.00049	1.3
	1.5	0.22	0.57	0.20	0.0023	1.0
	2.0	0.14	0.55	0.30	0.0052	0.83
	2.5	0.10	0.51	0.38	0.0091	0.70
	3.0	0.062	0.46	0.46	0.015	0.57
	3.5	0.045	0.41	0.52	0.021	0.48
	4.0	0.033	0.37	0.57	0.028	0.41
	4.5	0.025	0.33	0.61	0.036	0.35
Zn^{2+} 10 μM	0	1.0	0	0	0	2.0
	0.5	0.72	0.27	0.0044	0.0000031	1.7
	1.0	0.51	0.47	0.018	0.000031	1.5
	1.5	0.36	0.60	0.043	0.00013	1.3
	2.0	0.28	0.65	0.065	0.00028	1.2
	2.5	0.21	0.69	0.10	0.0006	1.1
	3.0	0.17	0.70	0.12	0.0010	1.0
	3.5	0.14	0.71	0.15	0.0014	1.0
	4.0	0.12	0.70	0.17	0.0019	0.94
	4.5	0.10	0.70	0.20	0.0025	0.90
Cu^{2+} 10 μM	0	1.0	0	0	0	2.0
	0.5	0.53	0.45	0.018	0	1.5
	1.0	0.15	0.70	0.15	0	1.0
	1.5	0.018	0.45	0.53	0	0.5
	2.0	0.00067	0.11	0.89	0	0.1
	2.5	0.000034	0.026	1.0	0	0.03
	3.0	0.0000086	0.013	1.0	0	0.01
	3.5	0.0000039	0.0091	1.0	0	0.01
	4.0	0.0000022	0.0068	1.0	0	0.01
	4.5	0.0000014	0.0055	1.0	0	0.01
5.0	0.0000010	0.0045	1.0	0	0.00	

かった共存物質に由来する過剰な還元力を除去する為に用いている [16]. 本研究における錯形成に伴う生物発光の増大は、各金属イオンの錯形成による還元力の増加が原因であると考えられる. 回帰直線の傾きは Co^{2+} -en 錯体と Zn^{2+} -en 錯体はそれぞれ 0.39 と 0.42 と非常に近い値を示したが、 Cu^{2+} -en 錯体は 0.23 と低い値を示した. これは Co^{2+} 、 Zn^{2+} に比べて Cu^{2+} のみヤーン・テラー効果が顕著であり錯体の正八面体構造の歪みに起因すると考えられる [15].

尚、試料溶液の pH は、 Co^{2+} 溶液では 6.2~9.7、 Zn^{2+} 溶液では 6.1~7.1、 Cu^{2+} 溶液は 6.2~7.1 であった. *V. fischeri* を用いた生物発光試験では、酸性側または塩基性側ではたんぱく質の変性により発光阻害が生じることから、試料溶液の至適 pH として 6.0~8.5 が推奨されている. Co^{2+} -en 錯体においてモル比 4.0 以上では pH が 8.5 以上となり、pH に起因する発光阻害が考えられたが、結果的には

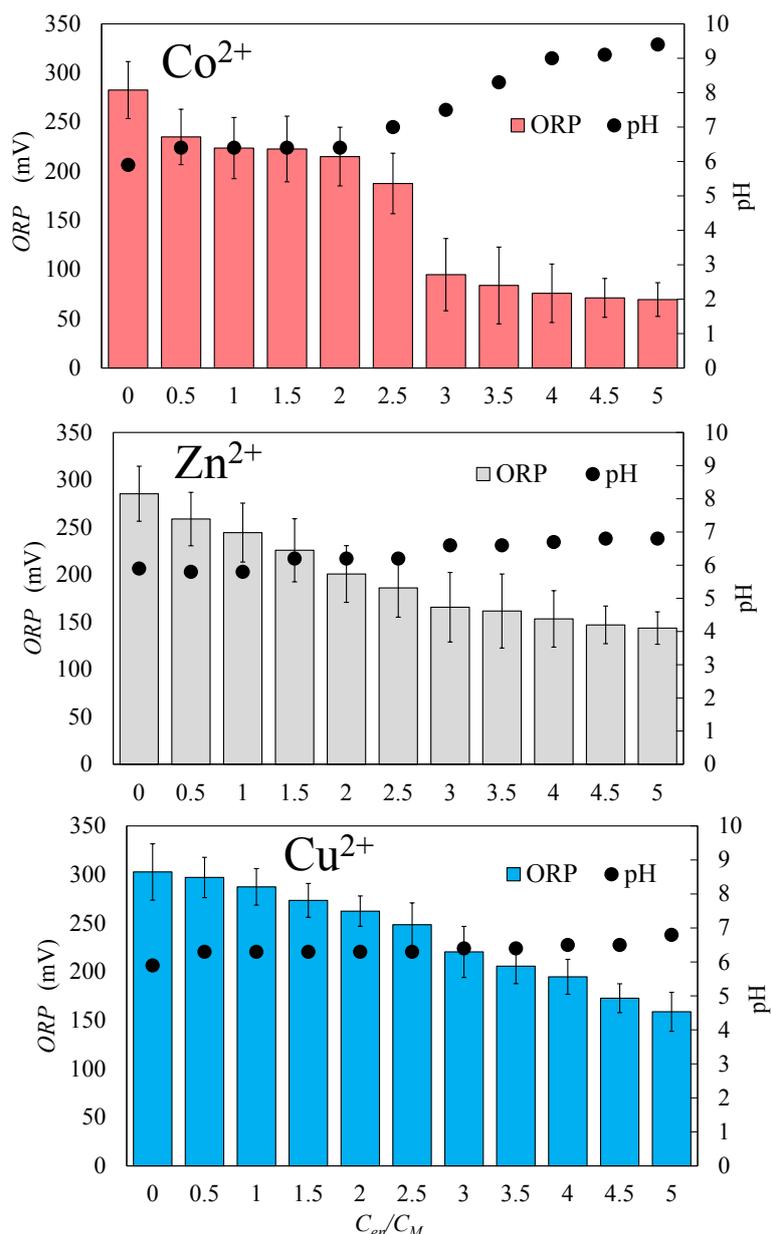


Fig. 1 Changes in *ORP* and *pH* of metal ion solutions with the formation of ethylenediamine complexes as a function of molar concentration ratio of ethylenediamine and bivalent metal ions, C_{en}/C_M .

ORP の効果が優位に表れたものと考えられる。

3.2 グリシン錯体

Gly はアミノ基 ($-NH_2$) とカルボキシ基 ($-COOH$) を有するアミノ酸である。存在形態は *pH* によって変化し、錯体を形成する場合、等電点の 5.97 以上で陰イオンにならないと錯体を形成しない。Fig. 3 に示すように、すべての錯体で等電点以上の *pH* の値を示していることから、配位子として Gly は機能していると考えられる。また *V. fischeri* の至適 *pH* の範囲内に入っていることを確認した。各金属錯体溶液中の Gly と金属イオンのモル比 C_{gly^-}/C_M に対する試料溶液の *ORP* の変化を Fig. 3 に示す。*ORP* は $n = 3$ の平均値である。いずれの Gly 錯体についても、配位子を添加しない場合に比べて、わずかに *ORP* の上昇が見られるのみであり、en 錯体とは異なり顕著な変化は見られなかった。

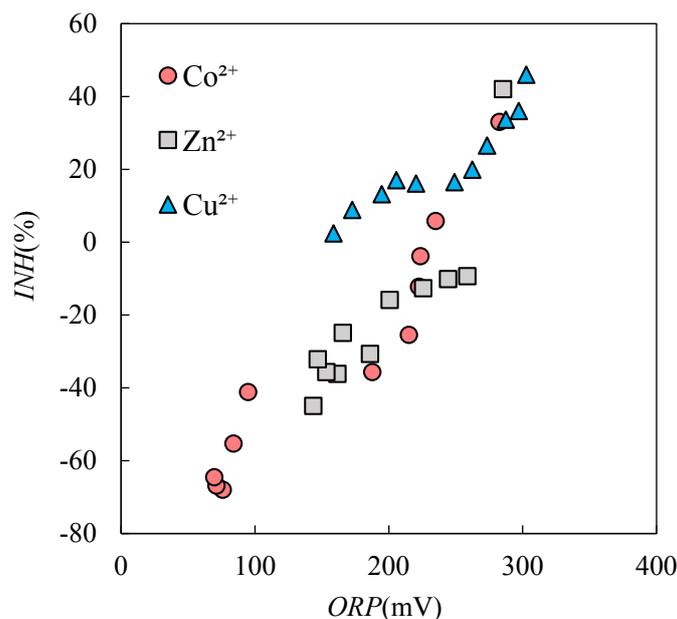


Fig. 2 Relationships between *ORP* and *INH* for each ethylenediamine complex solutions. The values of *INH* were cited from ref. [13].

Table 2 Linear regression analysis for *ORP* and *INH* of ethylenediamine complexes.

	slope	intercept	r^2
Co ²⁺	0.39	-90	0.90
Zn ²⁺	0.42	-100	0.90
Cu ²⁺	0.23	-30	0.86

各試料溶液の *ORP* の変化と *INH* の変化の関係を Fig. 4 に示す。両者には相関関係は見られず、Gly 錯体の場合、*ORP* は *V. fischeri* の生物発光阻害に対する主要な影響因子ではないと考えられる。

Fig. 5 に見かけ上の Gly 錯体のイオン価に対する *INH* の変化を示した。Co²⁺ のモル比 4.0 から 5.0 を除き、見かけのイオン価の増加に伴い、*INH* も増加する傾向が見られた。細菌の細胞表面は、中性付近の水環境中では、細胞表面に露出している分子のカルボキシル基やリン酸基などが解離して負に帯電していることが知られており [18]、Gly 錯体の見かけのイオン価が大きくなるほど細胞表面と Gly 錯体間の引力が働き、*V. fischeri* に作用しやすくなると考えられる。Co²⁺-Gly 錯体のモル比 4.0~5.0 のみ、見かけのイオン価が低いにも関わらず、*INH* が高い値を示した原因として、Co²⁺ が他の金属イオンと比べて 1.0 mM と 100 倍高いため、Gly 濃度も高いことが考えられる。Gly はグラム陰性細菌に抗菌作用が知られており [19, 20]、Gly が過剰に存在すると、細胞の構造を維持するペプチドグリカンの前駆体にアラニンの代わりに Gly が取り込まれ、生成するペプチドグリカンの構造が不安定になり [21]、本来取り込まれ難いモル比 4.0~5.0 の Co²⁺-Gly 錯体も細胞に取り込まれ易くなったためと考えられる。

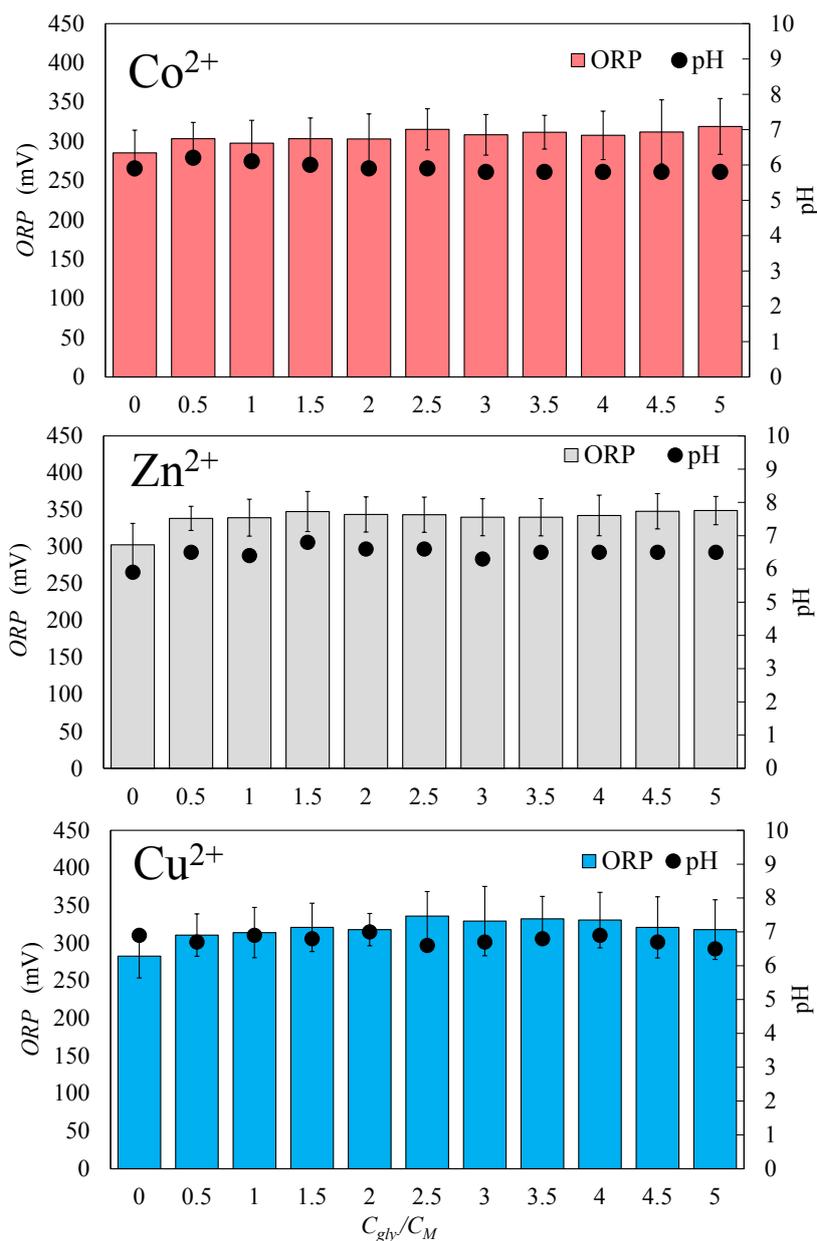


Fig. 3 Changes in *ORP* and pH of metal ion solutions with the formation of glycine complexes as a function of molar concentration ratio of glycine and bivalent metal ions, C_{gly^-}/C_M .

4 結論

Co^{2+} , Zn^{2+} および Cu^{2+} を中心金属イオン, en および Gly を配位子とする Werner 型錯体では, 配位子の配位数の増加に伴い, *V. fischeri* に対する生物発光阻害が緩和される傾向が見られた. この理由を検討した結果, en 錯体の場合は金属錯体溶液の *ORP* が, Gly 錯体の場合は見かけのイオン価が影響することがわかった. 環境中では重金属イオンは様々な配位子と結合して錯体形成していると考えられ, 重金属イオンの環境毒性を評価する場合, その存在形態を考慮する必要がある.

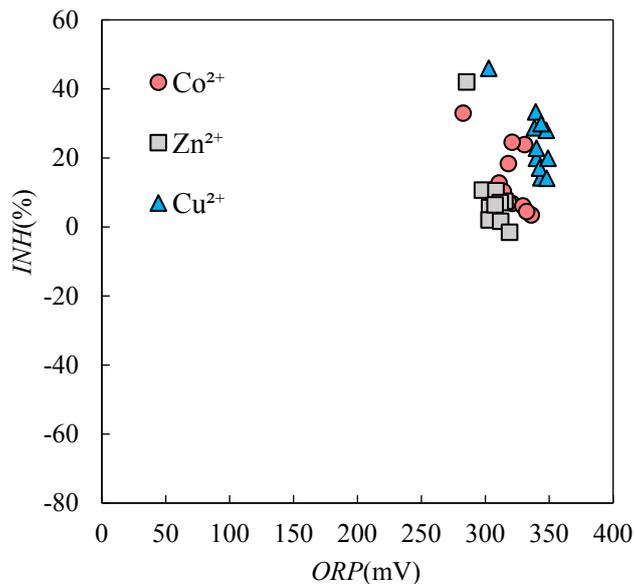


Fig. 4 Relationships between *ORP* and *INH* for each glycine complexes solution. The values of *INH* were cited from ref. [13].

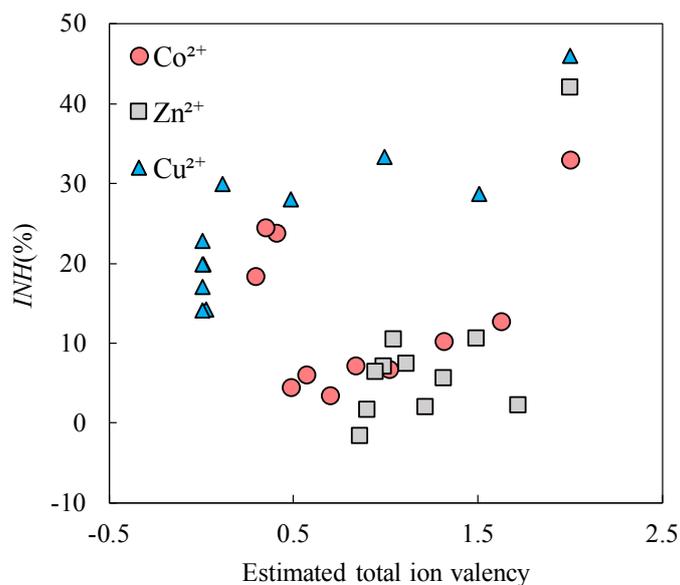


Fig. 5 Relationships between estimated total ion valency and *INH* of glycine complexes. The values of *INH* were cited from ref. [13].

謝 辞

本研究の遂行に際し、日立化成工業株式会社の栗原一義氏、前川 麦氏より ROTASTM キットをご提供頂くとともに、ご助言を賜りましたので、記して感謝します。

参考文献

- [1] J. W. Hastings, C. J. Potrikus, S. C. Gupta, M. Kurfurst, and J. C. Makemson, *Biochemistry and physiology of bioluminescent bacteria*, Adv. Microb. Physiol., **26** (1985) 235–291. DOI: 10.1016/S0065-2911(08)60398-7
- [2] S. Inouye, *NAD(P)H-flavin oxidoreductase from the bioluminescent bacterium Vibrio fischeri ATCC 7744 is a flavoprotein*, FEBS Lett., **347** (1994) 163–168. DOI: 10.1016/0014-5793(94)00528-1
- [3] T. Miyashiro, and E. G. Ruby, *Shedding light on bioluminescence regulation in Vibrio fischeri*, Mol. Microbiol., **84** (2012) 795–806. DOI: 10.1111/j.1365-2958.2012.08065.x
- [4] 細見正明, 金子栄廣, 急性毒性試験による廃棄物の有害性評価, 廃棄物学会誌, **5** (1998) 384–393. DOI: doi.org/10.3985/wmr.9.384
- [5] W. Ocampo-Duque, J. Sierra, N. Ferre-Huguet, M. Schuhmacher, and J. Domingo, *Estimating the environmental impact of micro-pollutants in the low Ebro River (Spain): An approach based on screening toxicity with Vibrio fischeri*, Chemosphere, **72** (2008) 715–721. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.03.055
- [6] 荒川豊, 野々村誠, 坂口慶, 発光バクテリアを用いたバイオアッセイによる水中の有害物質のスクリーニング, 日本工業用水協会研究発表会講演要旨, **42** (2007) 100–103.
- [7] 小倉哲, 上村由加里, 久保清康, 藤平弘樹, バイオで測る (Ⅱ) 生物検定法による土壌・底質・水質のダイオキシン類測定, 資源環境対策, **44** (2008) 21–24.
- [8] E.C. Faria, T. B. J. Brown, and R.D. Snook, *Water toxicity monitoring using Vibrio fischeri: a method free of interferences from colour and turbidity*, J. Environ. Monit., **6** (2004) 97–102.
- [9] P. Alvarenga, P. Palma, A. P. Goncalves, R. M. Fernandes, A. De Varennes, E. Duarte, A. C. Cunha-Queda, and G. Vallini, *Evaluation of tests to assess the quality of mine-contaminated soils*, Environ. Geochem. Health, **30** (2008) 95–99. DOI: 10.1039/b311137g
- [10] 池田四郎, 関根嘉香, 海洋性発光バクテリア *Vibrio fischeri* の生物発光阻害に基づく大気中粒子状汚染物質のバイオモニタリング手法に関する研究, 大気環境学会誌, **44** (2009) 16–23. DOI: 10.11298/taiki.44.16
- [11] S. Ikeda, I. Kostova, H. Sekine, and Y. Sekine, *Effect of coal fly ash leachate on the bioluminescence intensity of Vibrio fischeri*, Coal Combustion and Gasification Products, **8** (2016) 1–8. DOI: 10.4177/CCGP-D-16-00001.1
- [12] ISO11348, *Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of vibrio fischeri (Luminescent bacteria test)* (1998)
- [13] 関根嗣晃, 池田四郎, 関根嘉香, 海洋性発光バクテリア *Vibrio fischeri* の生物発光強度に及ぼす Werner 型金属錯体の配位構造の影響, 環境化学, **31** (2021) 1–7 DOI: 10.5985/jec.31.23
- [14] H. Kuwahara, J. Ninomiya, H. Morita, *Control of Aliivibrio fischeri luminescence and decrease in bioluminescence by fungicides*, Biocontrol Sci., **23**(3) (2018) 85–96. DOI: 10.4265/bio.23.85
- [15] 山口佳隆, 金属錯体の形と色, 化学と教育, **65**(4) (2017) 198–201. DOI: 10.20665/kakyoshi.65.4.198
- [16] J.-J. Bourgois, F. E. Sluse, F. Baguet, and J. Mallefet, *Kinetics of light emission and oxygen consumption by bioluminescent bacteria*, J Bioenerg Biomembr., **33**(4) (2001) 353–363. DOI: 10.1023/a:1010615508916
- [17] 日本化学会編, “化学便覧基礎編Ⅱ”, 丸善, pp.343–354 (2002).
- [18] 堀克敏, 細菌の付着機構, 日本接着学会誌, **46**(2) (2010) 70–75. DOI: 10.11618/adhesion.46.70
- [19] J. Godon, and M. Gordon, *Involution forms of the genus vibrio produced by glycine*, J. Path. Bact., **55** (1943) 63–68. DOI: 10.1002/path.1700550109
- [20] 三浦弘之, 関川三男, グラム陰性桿菌に対するグリシンの抑菌作用, 帯大研報, **11** (1979) 333–352.
- [21] W. Hammes, K. H. Schleifer, and O. Kandler, *Mode of action glycine on the biosynthesis of peptidoglycan*, J. Bacteriol., **116** (1973) 1029–1053. DOI: 10.1128/jb.116.2.1029-1053.1973

Appendix

Changes in the bioluminescence inhibition (*INH*) of metal ion solutions with the formation of ethylenediamine and glycine complexes as a function of molar concentration ratio of ligand and bivalent metal ions, C_L/C_M . The values of *INH* were cited from ref. [13].

C_L/C_M	Co-en	Zn-en	Cu-en	Co-gly ⁻	Zn-gly ⁻	Cu-gly ⁻
0	33	42	46	33	42	46
0.5	5.8	-9.3	36	13	2	29
1	-4	-10	34	10	11	33
1.5	-12	-13	27	7	6	28
2	-25	-16	20	7	2	30
2.5	-36	-31	16	3	7	14
3	-41	-25	16	6	11	20
3.5	-55	-36	17	4	7	23
4	-68	-36	13	24	6	17
4.5	-67	-32	8.9	25	2	14
5	-65	-45	2.4	18	-2	20

編集委員長 CHIEF EDITOR
利根川 昭 Akira TONEGAWA

編集委員 EDITORS
笹木 集夢 Atsumu SASAKI
松本 哲志 Satoshi MATSUMOTO
河内 明子 Akiko KAWACHI
伊藤 建 Takeru ITO
志摩 亜希子 Akiko SHIMA
飯塚 泰樹 Yasuki IIZUKA
遠藤 雅守 Masamori ENDO

幹事 SECRETARY
関根 嘉香 Yoshika SEKINE

Proceedings of the School of Science of Tokai University

第 59 卷

2024 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