

Proceedings of the School of Science of Tokai University



Vol. 58, Mar. 2023

東海大学紀要
理学部

東海大学紀要

理学部

Vol. 58, Mar. 2023

目次

最単純ディラックニュートリノ質量行列の魔方陣と3ゼロテクスチャーによる分解	南澤凌太, 兵藤悠太, 北林照幸 1
Stability Constants of Complexes of Crown Ether Surfactant with Several Kinds of Alkali Metal Cations	Ryoko KONDO, Maki SUZUKI, Katsuhiko FUJIO 17
ヒト皮膚から放散するアンモニアに及ぼす歩行の影響	内山汐里, 梅澤郁夫, 村松真歩, 関根嘉香 22

Proceedings of the School of Science of Tokai University

CONTENTS

Vol. 58, Mar. 2023

Magic square and three-zero textures decomposition of the simplest Dirac neutrino mass matrix Ryota MINAMIZAWA, Yuta HYODO, Teruyuki KITABAYASHI	1
Stability Constants of Complexes of Crown Ether Surfactant with Several Kinds of Alkali Metal Cations Ryoko KONDO, Maki SUZUKI, Katsuhiko FUJIO	17
Effect of walking in shoes on ammonia emanating from human skin surface Shiori UCHIYAMA, Ikuo UMEZAWA, Maho MURAMATSU, Yoshika SEKINE	22

最単純ディラックニュートリノ質量行列の 魔方陣と3ゼロテクスチャーによる分解

南澤凌太^{*1}, 兵藤悠太², 北林照幸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〒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 理学部 物理学科

(2022年10月7日受付；2022年12月9日受理)

Magic square and three-zero textures decomposition of the simplest Dirac neutrino mass matrix

by

Ryota MINAMIZAWA^{*1}, Yuta HYODO² and Teruyuki KITABAYASHI³

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

4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292, Japan teruyuki@tokai-u.jp

^{*}Corresponding author: E-mail: 1csnm018@mail.u-tokai.ac.jp

(Received on Oct. 7, 2022; accepted on Dec. 9, 2022)

Abstract

Determining the texture of flavor neutrino mass matrix is the important issue in neutrino physics. We decompose a simplest Dirac flavor neutrino mass matrix as $M = M' + M^0$. We show that if M' obeys magic square, texture of M^0 becomes the three zero-texture. Although M^0 is too large to be regarded as a perturbation, the neutrino mass ordering may be normal mass ordering in the context of the magic square.

Keywords: Neutrinos mass; Three zero-textures; Magic square

1 序 論

ニュートリノ物理学においてフレーバー質量行列形 (テクスチャー) の決定は重要な課題の 1 つである. これまでに, trimaximal テクスチャー [1–4], μ - τ 対称性にもとづくテクスチャー [5–28], A_n や S_n 対称性にもとづくテクスチャー [29], そして本研究で着目するゼロテクスチャー [30–70] などが提案されている.

ニュートリノのフレーバー質量行列形の研究は, ニュートリノがマヨラナ粒子であると仮定して行われることが多い. これは, 有力視されているニュートリノ質量生成メカニズムの 1 つであるタイプ I シーソーメカニズムによれば, ニュートリノがマヨラナ粒子である可能性が高いためである. また, マヨラナニュートリノの質量行列が対称行列となるために解析が容易であることも理由の 1 つであろう. だが, ニュートリノがマヨラナ粒子であるのかディラック粒子であるのかは未解決問題である.

ニュートリノがディラック粒子であると仮定している Borgohain と Borah による先行研究では, ディラック型のニュートリノ質量行列に許されるゼロ要素の数を, ゼロが 1 つの場合 (1 ゼロテクスチャー) からゼロが 5 つの場合 (5 ゼロテクスチャー) まで系統的に調査している [71]. だがこの先行研究では, ゼロ要素を含む質量行列形がニュートリノ実験結果と矛盾しないかどうかを調査しているのみであり, 質量行列の中に含まれるゼロ要素の起源には言及していない.

本研究では, ディラック型のニュートリノフレーバ質量行列を $M = M' + M^0$ のように和で分解したとき, M' が魔方陣に従う場合には M^0 に許されるゼロ要素数が自然と 3 になる (3 ゼロテクスチャーになる) ことを示す.

魔方陣とは異なる自然数で構成された $n \times n$ の正方行列 [72–78] である. 各成分には $1, 2, \dots, n^2$ の数字が入る. さらに, 各行, 列, 対角線にある数字の合計が等しくなる. 例えば, 3 次の魔方陣は以下のような.

$$\begin{array}{ccc|ccc}
 2 & 7 & 6 & \leftarrow & 15 & \\
 9 & 5 & 1 & \leftarrow & 15 & \\
 4 & 3 & 8 & \leftarrow & 15 & \\
 \nearrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \nwarrow & \\
 15 & 15 & 15 & 15 & 15 &
 \end{array} \tag{1}$$

ここで和は 15 である. Lucas 行列 [73–77] も完全魔方陣に従うことが知られている.

$$M^{\text{magic}} = \begin{pmatrix} \gamma - \beta & \gamma + \alpha + \beta & \gamma - \alpha \\ \gamma - \alpha + \beta & \gamma & \gamma + \alpha - \beta \\ \gamma + \alpha & \gamma - \alpha - \beta & \gamma + \beta \end{pmatrix}. \tag{2}$$

α, β, γ は複素数である. 本研究では, この Lucas 行列を魔方陣を実現するために用いる.

ここで, 魔方陣型のニュートリノ質量行列を考える物理的な動機を先行研究を含めて明確にする. 歴史的には, 2004 年に Harrison と Scott によってマヨラナニュートリノの質量行列が魔方陣型 (Lucas 行列) の性質を近似的に満たしていることが示された [79]. この発見を受け, ニュートリノの魔方陣型質量行列が持つ性質が多角的に調査されてきた [80–86]. この魔方陣型質量行列の特に注目すべき性質は, Z_2 離散対称性を満たしている点である [82, 84]. 例えば魔方陣型質量行列は次の Z_2 離散変換で不変になる.

$$S_2 M^{\text{magic}} S_2^T = M^{\text{magic}}. \quad (3)$$

ここで

$$S_2 = \begin{pmatrix} 1/3 & -2/3 & -2/3 \\ -2/3 & 1/3 & -2/3 \\ -2/3 & -2/3 & 1/3 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

である。この変換行列 S_2 は

$$S_2^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

を満たし、確かに Z_2 対称性を満たしている。一般に、マヨラナニュートリノ質量行列形を持つ離散対称性の中で最も単純な変換性を持つものが Z_2 離散対称性であると期待されており [29]、この最も単純な Z_2 離散対称性が、古来からある数学パズルでも知られている魔方陣 (Lucas 行列) に現れることは興味深い。このように、魔方陣型はマヨラナニュートリノに関して成功している質量行列形の1つであるため、この成功を動機として本研究ではマヨラナ型ではなくディラック型のニュートリノ質量行列が魔方陣型にどこまで従うかを調査する。

次に、ディラックニュートリノの質量行列テクスチャーとして魔方陣型 (Lucas 行列) と摂動項との分解を仮定する利点について言及する。最大の利点は、マヨラナニュートリノで得られている知見をディラックニュートリノの研究に応用するきっかけが得られる可能性があることである。本論で行うように、ニュートリノ質量行列を「Lucas 型 + 摂動項」と分解することで、Lucas 型がニュートリノのマヨラナ性を示す部分、摂動項がマヨラナ型とディラック型の差異を表す部分とみなすことができれば、一般には複雑な形となるディラック質量行列型を、比較的単純な形であるマヨラナ質量行列を用いて解析可能になる。例えば、ニュートリノの小さな質量の源を説明するシーソーメカニズムで [87-90] ニュートリノをマヨラナ粒子だと仮定するのが一般的であるが、Lucas 型の質量行列の摂動項を考察することで、シーソーメカニズムをベースにしたディラック型のニュートリノの質量生成を調査できる可能性もあると考えられる。この可能性については本研究の範囲外としたが、将来の研究テーマとしたい。

なお、本研究ではディラックニュートリノ質量行列の一般形として、Hagedorn と Rodejohann によって提案されている最も単純な形を採用する [91]。この最も単純な質量行列形では右巻きニュートリノの混合効果が無視されているが、右巻きニュートリノは実験で発見されていないため、質量行列への影響は未知である。本研究では右巻きニュートリノの質量行列への影響は無視できるものとする。

本文の構成は以下のとおりである。2節では、ディラック型のニュートリノ質量行列の魔方陣と3ゼロテクスチャーによる分解について述べる。3節では、分解によって得られた複数パターンの3ゼロテクスチャーの中から、魔方陣と最も相性の良いパターンを実験と比較して同定する。4節では本研究をまとめる。

2 質量行列の魔方陣と3ゼロテクスチャーによる分解

ディラック型のニュートリノ質量行列

$$M = \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix}, \quad (6)$$

を Lucas 行列 M^{magic} を用いて

$$M = M^{\text{magic}} + M^0, \quad (7)$$

と分解する. ここで

$$M^0 = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 \\ d_0 & e_0 & f_0 \\ g_0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

である. 複素行列 M の複素要素数は 9 つである. Lucas 行列 M^{magic} の複素要素数は 3 つであり, M^0 の独立な複素要素数は 6 つであるため, M^0 の 3 つの複素要素数は一般性を損なわずに 0 ととることができる. よってディラック型のフレーバー質量行列を式 (7) のように M^{magic} と M^0 で分解するとき, M^0 の最も自然な形は 3 つの 0 要素を持つ.

Lucas 行列は (2,2) 成分の γ が基準値であるため [73], $e = \gamma$ とする ($e_0 = 0$ とする)*この場合, 以下の 28 個の 3 ゼロテクスチャーが得られる.

$$M_1^0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c_0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ g_0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad M_2^0 = \begin{pmatrix} 0 & b_0 & 0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ g_0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad M_3^0 = \begin{pmatrix} 0 & b_0 & c_0 \\ 0 & 0 & f_0 \\ g_0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix},$$

$$M_4^0 = \begin{pmatrix} 0 & b_0 & c_0 \\ d_0 & 0 & 0 \\ g_0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad M_5^0 = \begin{pmatrix} 0 & b_0 & c_0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ 0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad M_6^0 = \begin{pmatrix} 0 & b_0 & c_0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ g_0 & 0 & i_0 \end{pmatrix},$$

$$M_7^0 = \begin{pmatrix} a_0 & 0 & 0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ g_0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad M_8^0 = \begin{pmatrix} a_0 & 0 & c_0 \\ 0 & 0 & f_0 \\ g_0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad M_9^0 = \begin{pmatrix} a_0 & 0 & c_0 \\ d_0 & 0 & 0 \\ g_0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix},$$

$$M_{10}^0 = \begin{pmatrix} a_0 & 0 & c_0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ 0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad M_{11}^0 = \begin{pmatrix} a_0 & 0 & c_0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ g_0 & h_0 & 0 \end{pmatrix}, \quad M_{12}^0 = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & 0 \\ 0 & 0 & f_0 \\ g_0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix},$$

$$M_{13}^0 = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & 0 \\ d_0 & 0 & 0 \\ g_0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad M_{14}^0 = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & 0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ g_0 & 0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad M_{15}^0 = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & 0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ g_0 & h_0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$M_{16}^0 = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 \\ 0 & 0 & f_0 \\ 0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad M_{17}^0 = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 \\ 0 & 0 & f_0 \\ g_0 & 0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad M_{18}^0 = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 \\ 0 & 0 & f_0 \\ g_0 & h_0 & 0 \end{pmatrix},$$

* 式 (2) に示す通り, Lucas 行列の中にある 9 つの要素の中で, (2,2) 成分のみが γ という 1 つのパラメータで記述されている. このため, ニュートリノ質量行列の (2,2) 成分の観測値を γ と一致させ, (2,2) 成分以外の要素を α, β という 2 つのパラメータと摂動項で再現すると, (パラメータの数と行列に含まれる独立要素数を比較すると摂動項の 3 つの成分をゼロにすることが可能であるので) さらに摂動項の (2,2) 成分である e_0 をゼロにとると, Lucas 型 + 摂動項と分解した質量行列の (2,2) 成分が Lucas 行列がもつ 3 つのパラメータの中の γ そのものになり最も単純な分解が実現する.

最単純ディラックニュートリノ質量行列の魔方陣と3ゼロテクスチャーによる分解

$$\begin{aligned}
M_{19}^0 &= \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 \\ d_0 & 0 & 0 \\ 0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}, & M_{20}^0 &= \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 \\ d_0 & 0 & 0 \\ g_0 & 0 & i_0 \end{pmatrix}, & M_{21}^0 &= \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 \\ d_0 & 0 & 0 \\ g_0 & h_0 & 0 \end{pmatrix}, \\
M_{22}^0 &= \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 \\ g_0 & 0 & f_0 \\ 0 & 0 & i_0 \end{pmatrix}, & M_{23}^0 &= \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ 0 & h_0 & 0 \end{pmatrix}, & M_{24}^0 &= \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ g_0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\
M_{25}^0 &= \begin{pmatrix} 0 & b_0 & c_0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ g_0 & h_0 & 0 \end{pmatrix}, & M_{26}^0 &= \begin{pmatrix} a_0 & 0 & c_0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ g_0 & 0 & i_0 \end{pmatrix}, & M_{27}^0 &= \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & 0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ 0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}, \\
M_{28}^0 &= \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 \\ 0 & 0 & 0 \\ g_0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{9}$$

これらの $M_1^0, M_2^0, \dots, M_{28}^0$ を M_i^0 と書くと、ディラック型のフレーバー質量行列は

$$M = M_i^{\text{magic}} + M_i^0, \quad (i = 1, 2, \dots, 24), \tag{10}$$

と書ける。ここで、 $i = 1 - 24$ の場合の M_i^{magic} と M_i^0 の要素は以下の通りである。

$$M_1^{\text{magic}} : \alpha = a + b - 2e, \quad \beta = -a + e, \quad \gamma = e, \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
M_1^0 : c_0 &= a + b + c - 3e, \quad d_0 = 2a + b + d - 4e, \quad f_0 = -2a - b + 2e + f, \\
g_0 &= -a - b + e + g, \quad h_0 = b - 2e + h, \quad i_0 = a - 2e + i,
\end{aligned}$$

$$M_2^{\text{magic}} : \alpha = -c + e, \quad \beta = -a + e, \quad \gamma = e, \tag{12}$$

$$\begin{aligned}
M_2^0 : b_0 &= a + b + c - 3e, \quad d_0 = a - c + d - e, \quad f_0 = -a + c - e + f, \\
g_0 &= c - 2e + g, \quad h_0 = -a - c + e + h, \quad i_0 = a - 2e + i,
\end{aligned}$$

$$M_3^{\text{magic}} : \alpha = -a - d + 2e, \quad \beta = -a + e, \quad \gamma = e, \tag{13}$$

$$\begin{aligned}
M_3^0 : b_0 &= 2a + b + d - 4e, \quad c_0 = -a + c - d + e, \quad f_0 = d - 2e + f, \\
g_0 &= a + d - 3e + g, \quad h_0 = -2a - d + 2e + h, \quad i_0 = a - 2e + i,
\end{aligned}$$

$$M_4^{\text{magic}} : \alpha = -a + f, \quad \beta = -a + e, \quad \gamma = e, \tag{14}$$

$$\begin{aligned}
M_4^0 : b_0 &= 2a + b - 2e - f, \quad c_0 = -a + c - e + f, \quad d_0 = d - 2e + f, \\
g_0 &= a - e - f + g, \quad h_0 = -2a + f + h, \quad i_0 = a - 2e + i,
\end{aligned}$$

$$M_5^{\text{magic}} : \alpha = -e + g, \quad \beta = -a + e, \quad \gamma = e, \tag{15}$$

$$\begin{aligned}
M_5^0 : b_0 &= a + b - e - g, \quad c_0 = c - 2e + g, \quad d_0 = a + d - 3e + g, \\
f_0 &= -a + e + f - g, \quad h_0 = -a - e + g + h, \quad i_0 = a - 2e + i,
\end{aligned}$$

$$M_6^{\text{magic}} : \alpha = a - h, \quad \beta = -a + e, \quad \gamma = e, \quad (16)$$

$$M_6^0 : b_0 = b - 2e + h, \quad c_0 = a + c - e - h, \quad d_0 = 2a + d - 2e - h, \\ f_0 = -2a + f + h, \quad g_0 = -a - e + g + h, \quad i_0 = a - 2e + i,$$

$$M_7^{\text{magic}} : \alpha = -c + e, \quad \beta = b + c - 2e, \quad \gamma = e, \quad (17)$$

$$M_7^0 : a_0 = a + b + c - 3e, \quad d_0 = -b - 2c + d + 2e, \quad f_0 = b + 2c - 4e + f, \\ g_0 = c - 2e + g, \quad h_0 = b - 2e + h, \quad i_0 = -b - c + e + i,$$

$$M_8^{\text{magic}} : \alpha = \frac{1}{2}(b - d), \quad \beta = \frac{1}{2}(b + d - 2e), \quad \gamma = e, \quad (18)$$

$$M_8^0 : a_0 = \frac{1}{2}(2a + b + d - 4e), \quad c_0 = \frac{1}{2}(b + 2c - d - 2e), \quad f_0 = d - 2e + f, \\ g_0 = \frac{1}{2}(-b + d - 2e + 2g), \quad h_0 = b - 2e + h, \quad i_0 = \frac{1}{2}(-b - d + 2i),$$

$$M_9^{\text{magic}} : \alpha = \frac{1}{2}(b - 2e + f), \quad \beta = \frac{1}{2}(b - f), \quad \gamma = e, \quad (19)$$

$$M_9^0 : a_0 = \frac{1}{2}(2a + b - 2e - f), \quad c_0 = \frac{1}{2}(b + 2c - 4e + f), \quad d_0 = d - 2e + f, \\ g_0 = \frac{1}{2}(-b - f + 2g), \quad h_0 = b - 2e + h, \quad i_0 = \frac{1}{2}(-b - 2e + f + 2i),$$

$$M_{10}^{\text{magic}} : \alpha = -e + g, \quad \beta = b - g, \quad \gamma = e, \quad (20)$$

$$M_{10}^0 : a_0 = a + b - e - g, \quad c_0 = c - 2e + g, \quad d_0 = -b + d - 2e + 2g, \\ f_0 = b + f - 2g, \quad h_0 = b - 2e + h, \quad i_0 = -b - e + g + i,$$

$$M_{11}^{\text{magic}} : \alpha = b - i, \quad \beta = -e + i, \quad \gamma = e, \quad (21)$$

$$M_{11}^0 : a_0 = a - 2e + i, \quad c_0 = b + c - e - i, \quad d_0 = b + d - 2i, \\ f_0 = -b - 2e + f + 2i, \quad g_0 = -b - e + g + i, \quad h_0 = b - 2e + h,$$

$$M_{12}^{\text{magic}} : \alpha = -c + e, \quad \beta = -c + d, \quad \gamma = e, \quad (22)$$

$$M_{12}^0 : a_0 = a - c + d - e, \quad b_0 = b + 2c - d - 2e, \quad f_0 = d - 2e + f, \\ g_0 = c - 2e + g, \quad h_0 = -2c + d + h, \quad i_0 = c - d - e + i,$$

$$M_{13}^{\text{magic}} : \alpha = -c + e, \quad \beta = -c + 2e - f, \quad \gamma = e, \quad (23)$$

$$M_{13}^0 : a_0 = a - c + e - f, \quad b_0 = b + 2c - 4e + f, \quad d_0 = d - 2e + f, \\ g_0 = c - 2e + g, \quad h_0 = -2c + 2e - f + h, \quad i_0 = c - 3e + f + i,$$

$$M_{14}^{\text{magic}} : \alpha = -c + e, \quad \beta = c - h, \quad \gamma = e, \quad (24)$$

$$M_{14}^0 : a_0 = a + c - e - h, \quad b_0 = b - 2e + h, \quad d_0 = -2c + d + h, \\ f_0 = 2c - 2e + f - h, \quad g_0 = c - 2e + g, \quad i_0 = -c - e + h + i,$$

$$M_{15}^{\text{magic}} : \alpha = -c + e, \quad \beta = -e + i, \quad \gamma = e, \quad (25)$$

最単純ディラックニュートリノ質量行列の魔方陣と3ゼロテクスチャーによる分解

$$M_{15}^0 : a_0 = a - 2e + i, \quad b_0 = b + c - e - i, \quad d_0 = -c + d + e - i, \\ f_0 = c - 3e + f + i, \quad g_0 = c - 2e + g, \quad h_0 = -c - e + h + i,$$

$$M_{16}^{\text{magic}} : \alpha = -e + g, \quad \beta = d - 2e + g, \quad \gamma = e, \quad (26)$$

$$M_{16}^0 : a_0 = a + d - 3e + g, \quad b_0 = b - d + 2e - 2g, \quad c_0 = c - 2e + g, \\ f_0 = d - 2e + f, \quad h_0 = d - 4e + 2g + h, \quad i_0 = -d + e - g + i,$$

$$M_{17}^{\text{magic}} : \alpha = \frac{1}{2}(-d + 2e - h), \quad \beta = \frac{1}{2}(d - h), \quad \gamma = e, \quad (27)$$

$$M_{17}^0 : a_0 = \frac{1}{2}(2a + d - 2e - h), \quad b_0 = b - 2e + h, \quad c_0 = \frac{1}{2}(2c - d - h), \\ f_0 = d - 2e + f, \quad g_0 = \frac{1}{2}(d - 4e + 2g + h), \quad i_0 = \frac{1}{2}(-d - 2e + h + 2i),$$

$$M_{18}^{\text{magic}} : \alpha = -d + i, \quad \beta = -e + i, \quad \gamma = e, \quad (28)$$

$$M_{18}^0 : a_0 = a - 2e + i, \quad b_0 = b + d - 2i, \quad c_0 = c - d - e + i, \\ f_0 = d - 2e + f, \quad g_0 = d - e + g - i, \quad h_0 = -d - 2e + h + 2i,$$

$$M_{19}^{\text{magic}} : \alpha = -e + g, \quad \beta = -f + g, \quad \gamma = e, \quad (29)$$

$$M_{19}^0 : a_0 = a - e - f + g, \quad b_0 = b + f - 2g, \quad c_0 = c - 2e + g, \\ d_0 = d - 2e + f, \quad h_0 = -2e - f + 2g + h, \quad i_0 = -e + f - g + i,$$

$$M_{20}^{\text{magic}} : \alpha = \frac{1}{2}(f - h), \quad \beta = \frac{1}{2}(2e - f - h), \quad \gamma = e, \quad (30)$$

$$M_{20}^0 : a_0 = \frac{1}{2}(2a - f - h), \quad b_0 = b - 2e + h, \quad c_0 = \frac{1}{2}(2c - 2e + f - h), \\ d_0 = d - 2e + f, \quad g_0 = \frac{1}{2}(-2e - f + 2g + h), \quad i_0 = \frac{1}{2}(-4e + f + h + 2i),$$

$$M_{21}^{\text{magic}} : \alpha = -2e + f + i, \quad \beta = -e + i, \quad \gamma = e, \quad (31)$$

$$M_{21}^0 : a_0 = a - 2e + i, \quad b_0 = b + 2e - f - 2i, \quad c_0 = c - 3e + f + i, \\ d_0 = d - 2e + f, \quad g_0 = e - f + g - i, \quad h_0 = -4e + f + h + 2i,$$

$$M_{22}^{\text{magic}} : \alpha = -e + g, \quad \beta = 2e - g - h, \quad \gamma = e, \quad (32)$$

$$M_{22}^0 : a_0 = a + e - g - h, \quad b_0 = b - 2e + h, \quad c_0 = c - 2e + g, \\ d_0 = d - 4e + 2g + h, \quad f_0 = 2e + f - 2g - h, \quad i_0 = -3e + g + h + i,$$

$$M_{23}^{\text{magic}} : \alpha = -e + g, \quad \beta = -e + i, \quad \gamma = e, \quad (33)$$

$$M_{23}^0 : a_0 = a - 2e + i, \quad b_0 = b + e - g - i, \quad c_0 = c - 2e + g, \\ d_0 = d - e + g - i, \quad f_0 = -e + f - g + i, \quad h_0 = -3e + g + h + i,$$

$$M_{24}^{\text{magic}} : \alpha = 2e - h - i, \quad \beta = -e + i, \quad \gamma = e, \quad (34)$$

$$M_{24}^0 : a_0 = a - 2e + i, \quad b_0 = b - 2e + h, \quad c_0 = c + e - h - i,$$

$$d_0 = d + 2e - h - 2i, \quad f_0 = -4e + f + h + 2i, \quad g_0 = -3e + g + h + i.$$

$i = 25, 26, 27, 28$ の場合の 4 つの行列 $M_{25}^0, M_{26}^0, M_{27}^0, M_{28}^0$ が持つランクでは M の要素 $\{a, b, c, \dots, i\}$ を用いて M^{magic} の要素 $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ と M^0 の要素 $\{a_0, b_0, \dots, i_0\}$ を一意に決定できない。このため、本研究では 24 通りの 3 ゼロテクスチャー ($M_1^0, M_2^0, \dots, M_{24}^0$) のみを考える。

3 実験結果との比較

24 通りの 3 ゼロテクスチャーの中で、魔方陣と最も相性がよいものはどれだろうか？ $M = M_i^{\text{magic}}$ を満たすディラック質量行列が魔方陣と最も相性が良い（魔方陣そのものである）ことを考えて、

$$\epsilon_i = \frac{1}{9} \sum_{\ell, m=1,2,3} \frac{|(M_i^{\text{magic}})_{\ell m}| - |(M_i^0)_{\ell m}|}{|(M_i^{\text{magic}})_{\ell m}| + |(M_i^0)_{\ell m}|}, \quad (35)$$

を定義しよう。ディラック質量行列が魔方陣そのものである場合は

$$\epsilon_i = \frac{1}{9} \sum_{\ell, m=1,2,3} \frac{|(M_i^{\text{magic}})_{\ell m}| - 0}{|(M_i^{\text{magic}})_{\ell m}| + 0} = 1, \quad (36)$$

となる。 ϵ_i が 1 からずれる原因は 3 ゼロテクスチャーから生じる。従って、 ϵ_i が 1 に近くなる 3 ゼロテクスチャーほど、魔方陣と相性が良いと判断する。例えば、 $\epsilon_i = 0.6$ の場合は $\epsilon_i = 0.3$ の場合よりも好ましい。

ニュートリノパラメータの観測値には幅があるため、 ϵ_i にも幅がでる。本研究では 3σ の範囲のニュートリノパラメータを用いて ϵ_i を計算し、その最大値 ϵ_i^{max} が 1 に近いほど、その ϵ_i に対応した 3 ゼロテクスチャーは魔方陣の文脈で好ましいと判断する。

最も単純なディラック型のフレーバー質量行列は 7 つのパラメータの組み合わせで求まる $\{m_1, m_2, m_3, \theta_{12}, \theta_{23}, \theta_{13}, \delta_{\text{CP}}\}$ [91].

$$M = \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{e1}m_1 & U_{e2}m_2 & U_{e3}m_3 \\ U_{\mu1}m_1 & U_{\mu2}m_2 & U_{\mu3}m_3 \\ U_{\tau1}m_1 & U_{\tau2}m_2 & U_{\tau3}m_3 \end{pmatrix}, \quad (37)$$

ここで m_1, m_2, m_3 はニュートリノ質量固有値、 $\theta_{ij} (i, j = 1, 2, 3)$ は混合角、 δ_{CP} はディラック CP 位相である。また、

$$U_{e1} = c_{12}c_{13}, \quad U_{e2} = s_{12}c_{13}, \quad U_{e3} = s_{13}e^{-i\delta_{\text{CP}}}, \quad (38)$$

$$U_{\mu1} = -s_{12}c_{23} - c_{12}s_{23}s_{13}e^{i\delta_{\text{CP}}},$$

$$U_{\mu2} = c_{12}c_{23} - s_{12}s_{23}s_{13}e^{i\delta_{\text{CP}}}, \quad U_{\mu3} = s_{23}c_{13},$$

$$U_{\tau1} = s_{12}s_{23} - c_{12}c_{23}s_{13}e^{i\delta_{\text{CP}}},$$

$$U_{\tau2} = -c_{12}s_{23} - s_{12}c_{23}s_{13}e^{i\delta_{\text{CP}}}, \quad U_{\tau3} = c_{23}c_{13},$$

はポンテコルボ-牧-中川-坂田行列の成分である [92-95]。ここで $c_{ij} = \cos \theta_{ij}$ と $s_{ij} = \sin \theta_{ij}$ ($i, j = 1, 2, 3$) とした。なお、本研究では荷電レプトンの質量行列が対角かつ実数であると仮定している。

ニュートリノの質量順序 [96, 97] がいわゆる正質量順序 $m_1 < m_2 < m_3$ (NO) の場合に、ニュートリノ

ノ振動実験から得られている質量2乗差 $\Delta m_{ij}^2 = m_i^2 - m_j^2$ と混合角の測定値は以下の通りである [98]:

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta m_{21}^2}{10^{-5}\text{eV}^2} &= 7.42_{-0.20}^{+0.21} \quad (6.82 \rightarrow 8.04), \\
 \frac{\Delta m_{31}^2}{10^{-3}\text{eV}^2} &= 2.510_{-0.027}^{+0.027} \quad (2.430 \rightarrow 2.593), \\
 \theta_{12}/^\circ &= 33.45_{-0.75}^{+0.77} \quad (31.27 \rightarrow 35.87), \\
 \theta_{23}/^\circ &= 42.1_{-0.9}^{+1.1} \quad (39.7 \rightarrow 50.9), \\
 \theta_{13}/^\circ &= 8.62_{-0.12}^{+0.12} \quad (8.25 \rightarrow 8.98), \\
 \delta_{\text{CP}}/^\circ &= 230_{-25}^{+36} \quad (144 \rightarrow 350).
 \end{aligned} \tag{39}$$

ここで \pm は 1σ の範囲の値であり, カッコ内は 3σ の範囲の値である. いわゆる逆質量順序 (IO) $m_3 < m_1 < m_2$ の場合は

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta m_{21}^2}{10^{-5}\text{eV}^2} &= 7.42_{-0.20}^{+0.21} \quad (6.82 \rightarrow 8.04), \\
 \frac{\Delta m_{32}^2}{10^{-3}\text{eV}^2} &= -2.490_{-0.028}^{+0.026} \quad (-2.574 \rightarrow -2.410), \\
 \theta_{12}/^\circ &= 33.45_{-0.75}^{+0.78} \quad (31.27 \rightarrow 35.87), \\
 \theta_{23}/^\circ &= 49.0_{-1.3}^{+0.9} \quad (39.8 \rightarrow 51.6), \\
 \theta_{13}/^\circ &= 8.61_{-0.12}^{+0.14} \quad (8.24 \rightarrow 9.02), \\
 \delta_{\text{CP}}/^\circ &= 278_{-30}^{+22} \quad (194 \rightarrow 345),
 \end{aligned} \tag{40}$$

である. また, 宇宙マイクロ波背景放射の観測 [99, 100] からは, ニュートリノの質量和に対して

$$\sum m_i < 0.12 \text{ eV}, \tag{41}$$

という制限が課せられる. ニュートリノの質量順序が NO だとして, 式 (39) の 3σ の範囲と式 (41) を満たすパラメータセット $\{m_1, m_2, m_3, \theta_{12}, \theta_{23}, \theta_{13}, \delta_{\text{CP}}\}$ をランダムに 10^7 生成した. 同様に, IO の場合として, 式 (40) の 3σ の範囲と式 (41) を満たすパラメータセットをランダムに 10^7 生成した. これらのパラメータセットを用いて, ϵ_i^{max} を評価した結果を表 1 に示す.

まず, NO の場合に注目する. 表 1 に示したとおり, ϵ_i^{max} が最も 1 に近い 3 ゼロテクスチャーは次の 5 つである.

$$\begin{aligned}
 M_{12}^0 &= \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & 0 \\ 0 & 0 & f_0 \\ g_0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad M_{13}^0 = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & 0 \\ d_0 & 0 & 0 \\ g_0 & h_0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad M_{14}^0 = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & 0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ g_0 & 0 & i_0 \end{pmatrix}, \\
 M_{17}^0 &= \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 \\ 0 & 0 & f_0 \\ g_0 & 0 & i_0 \end{pmatrix}, \quad M_{20}^0 = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & c_0 \\ d_0 & 0 & 0 \\ g_0 & 0 & i_0 \end{pmatrix},
 \end{aligned} \tag{42}$$

ここで, $M_{12}^0, M_{13}^0, M_{14}^0, M_{17}^0, M_{20}^0$ の各要素 a_0, b_0, \dots, i_0 が摂動とみなせるかを調べるために,

$$\delta a_{0,ij} = \frac{|a_0|}{|(M_{ij}^{\text{magic}})_{11}|}, \quad \delta b_{0,ij} = \frac{|a_0|}{|(M_{ij}^{\text{magic}})_{12}|}, \quad \dots, \quad \delta i_{0,ij} = \frac{|a_0|}{|(M_{ij}^{\text{magic}})_{33}|} \tag{43}$$

を定義し, $\delta a_{0,ij}, \delta b_{0,ij}, \dots, \delta i_{0,ij}$ の数値計算結果を表 2 に示した. 表 2 より, 5 つ全ての行列で 3 つ

表 1 ϵ_i と ϵ_i^{\max} と, その時のニュートリノパラメータ.

NO/IO	M_i^0	ϵ_i^{\max}	m_1/eV	m_2/eV	m_3/eV	$\theta_{12}/^\circ$	$\theta_{23}/^\circ$	$\theta_{13}/^\circ$	$\delta_{CP}/^\circ$
NO	M_{12}^0	0.64	0.019	0.021	0.053	35.9	40.5	8.7	179.9
	M_{13}^0	0.64	0.019	0.021	0.053	35.7	41.1	8.8	179.3
	M_{14}^0	0.64	0.019	0.021	0.053	35.9	40.5	8.7	179.9
	M_{17}^0	0.64	0.019	0.021	0.053	35.9	40.5	8.7	179.9
	M_{20}^0	0.64	0.019	0.021	0.053	35.7	41.1	8.8	179.3
	M_2^0	0.59	0.015	0.017	0.052	35.3	39.8	9.0	179.7
	M_6^0	0.59	0.015	0.017	0.052	35.3	39.8	9.0	179.7
	M_4^0	0.59	0.016	0.018	0.053	35.7	39.9	8.9	178.4
	M_3^0	0.51	0.017	0.019	0.052	35.8	39.7	8.8	181.5
	M_{18}^0	0.45	0.018	0.020	0.054	35.4	39.7	8.8	178.3
	M_{21}^0	0.45	0.018	0.020	0.053	35.0	39.9	8.9	180.0
	M_7^0	0.43	0.030	0.031	0.058	35.8	50.7	8.4	282.4
	M_{22}^0	0.42	0.018	0.020	0.054	35.7	50.9	8.9	348.9
	M_{23}^0	0.42	0.018	0.020	0.054	35.7	50.9	8.9	348.9
	M_{24}^0	0.41	0.018	0.020	0.054	35.1	50.7	8.9	349.9
	M_{16}^0	0.41	0.030	0.031	0.058	31.3	49.6	8.9	348.9
	M_{19}^0	0.41	0.030	0.031	0.058	31.3	49.6	8.9	348.9
	M_8^0	0.40	0.030	0.032	0.058	31.6	50.6	8.3	282.3
	M_9^0	0.40	0.030	0.032	0.058	31.4	50.3	8.4	283.0
	M_1^0	0.38	0.030	0.031	0.058	35.4	50.9	8.9	294.3
M_{15}^0	0.38	0.019	0.021	0.053	35.8	50.8	8.9	348.8	
M_5^0	0.33	0.000	0.009	0.051	34.7	41.0	8.9	349.8	
M_{10}^0	0.31	0.030	0.032	0.058	32.1	39.8	9.0	183.0	
M_{11}^0	0.29	0.000	0.008	0.050	31.6	39.9	8.8	346.1	
IO	M_{15}^0	0.60	0.049	0.050	0.005	31.4	51.5	8.3	344.8
	M_7^0	0.57	0.049	0.050	0.006	32.2	51.4	8.4	344.8
	M_{11}^0	0.54	0.049	0.050	0.006	31.7	51.4	8.3	344.7
	M_2^0	0.53	0.050	0.051	0.009	31.3	51.6	8.3	344.3
	M_{12}^0	0.53	0.050	0.050	0.004	31.4	51.2	8.3	344.9
	M_{18}^0	0.51	0.050	0.050	0.004	31.4	51.3	8.3	344.9
	M_8^0	0.50	0.051	0.052	0.012	31.8	51.6	8.6	194.5
	M_{24}^0	0.50	0.051	0.052	0.017	35.8	46.3	8.8	344.9
	M_3^0	0.50	0.052	0.052	0.013	31.5	51.5	8.2	255.0
	M_6^0	0.48	0.051	0.052	0.016	35.7	45.4	8.4	344.7
	M_{17}^0	0.47	0.051	0.052	0.016	35.8	40.1	8.9	197.0
	M_1^0	0.45	0.050	0.051	0.010	32.4	51.5	8.4	345.0
	M_9^0	0.42	0.051	0.052	0.017	32.2	39.9	8.5	195.9
	M_{10}^0	0.41	0.051	0.052	0.016	31.4	40.3	8.7	194.3
	M_{13}^0	0.40	0.050	0.051	0.009	35.8	51.4	8.4	344.4
	M_{19}^0	0.40	0.051	0.052	0.016	31.3	39.8	8.3	199.4
	M_{14}^0	0.39	0.051	0.052	0.017	35.6	47.7	8.3	344.8
	M_5^0	0.37	0.051	0.052	0.017	32.9	39.9	9.0	195.1
	M_{20}^0	0.36	0.051	0.052	0.017	32.6	47.9	8.7	344.8
	M_{21}^0	0.33	0.049	0.049	0.000	31.3	51.6	8.9	342.5
M_{16}^0	0.33	0.048	0.049	0.000	31.3	39.9	8.5	338.5	
M_{23}^0	0.32	0.051	0.052	0.017	31.3	40.8	9.0	344.9	
M_{22}^0	0.31	0.051	0.052	0.016	35.3	39.9	9.0	344.3	
M_4^0	0.27	0.051	0.051	0.011	31.3	50.3	8.3	344.9	

表 2 NO の場合に魔方陣の文脈から好ましい $M_{12}^0, M_{13}^0, M_{14}^0, M_{17}^0, M_{20}^0$ の各要素が、どれだけ摂動とみなせるか. 値が小さいほど摂動と見なす.

	M_{12}^0	M_{13}^0	M_{14}^0	M_{17}^0	M_{20}^0
$\delta a_{0,ij}$	0.18	0.18	0.19	0.17	0.18
$\delta b_{0,ij}$	0.68	0.69	0.68	0.68	0.69
$\delta c_{0,ij}$	0.00	0.00	0.00	0.012	0.007
$\delta d_{0,ij}$	0.00	0.001	0.01	0.00	0.001
$\delta e_{0,ij}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\delta f_{0,ij}$	0.003	0.00	0.005	0.002	0.00
$\delta g_{0,ij}$	0.76	0.77	0.76	0.76	0.77
$\delta h_{0,ij}$	0.007	0.012	0.00	0.00	0.00
$\delta i_{0,ij}$	1.72	1.72	1.73	1.76	1.72

の摂動項が魔方陣を 68%, 76%, 172% 程度破っていることがわかる. そもそもディラック質量行列が完全な魔方陣に従っていることは期待できないため, 3ゼロテクスチャーが魔方陣をある程度大きく破ることは避けられない. このため, 少しでも魔方陣の文脈で好ましい3ゼロテクスチャーがどれなのかに注目する.

次に IO の場合を見てみよう. 表 1 より, 魔方陣の文脈の中で最も好ましい3ゼロテクスチャーの候補は

$$M_{15}^0 = \begin{pmatrix} a_0 & b_0 & 0 \\ d_0 & 0 & f_0 \\ g_0 & h_0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (44)$$

である. しかしながら,

$$\begin{aligned} \delta a_{0,15} &= 0.08, & \delta b_{0,15} &= 0.02, & \delta d_{0,15} &= 0.10, \\ \delta f_{0,15} &= 0.95, & \delta g_{0,15} &= 0.65, & \delta h_{0,15} &= 2.65, \end{aligned} \quad (45)$$

となって, NO の時と同様に3つの成分が魔方陣を大きく破るが, その破れの大きさは 95%(f_0), 65%(g_0), 265%(i_0) となり NO の時と比べて大きい. このことから, 魔方陣の文脈では NO の場合の方が IO の場合よりも好ましいと言える. 以後, NO の場合にのみ着目する.

魔方陣の文脈として好ましい M_{12}^0 の場合の, ϵ_{12} とニュートリノパラメータ $m_1, m_2, m_3, \theta_{12}, \theta_{23}, \theta_{13}, \delta_{\text{CP}}$ の関係を図 1 に示す (残りの4つの好ましい行列でも同様の結論を得た). 比較のために, 魔方陣の文脈として最も好ましくない M_{11}^0 の場合も図 1 に示した. 図 1 から次のことが読み取れる.

- 魔方陣の文脈で好ましい行列の場合, 質量 m_1, m_2 とディラック CP 位相 δ_{CP} は ϵ_{12} とに相関が見られる.
- 魔方陣の文脈で好ましくない行列の場合, ϵ_{11} と相関が見られるのは m_1, m_2 のみである.

ディラック CP 位相 δ_{CP} の正確な測定が実験グループによって進んでいるが, T2K 実験と NOvA 実験での食い違いが話題になっている [101, 102]. NO の場合, NOvA グループはベストフィット値を

$$\delta_{\text{CP}} \sim 145^\circ, \quad (46)$$

と報告しているが, T2K グループはベストフィット値を

$$\delta_{\text{CP}} \sim 250^\circ, \quad (47)$$

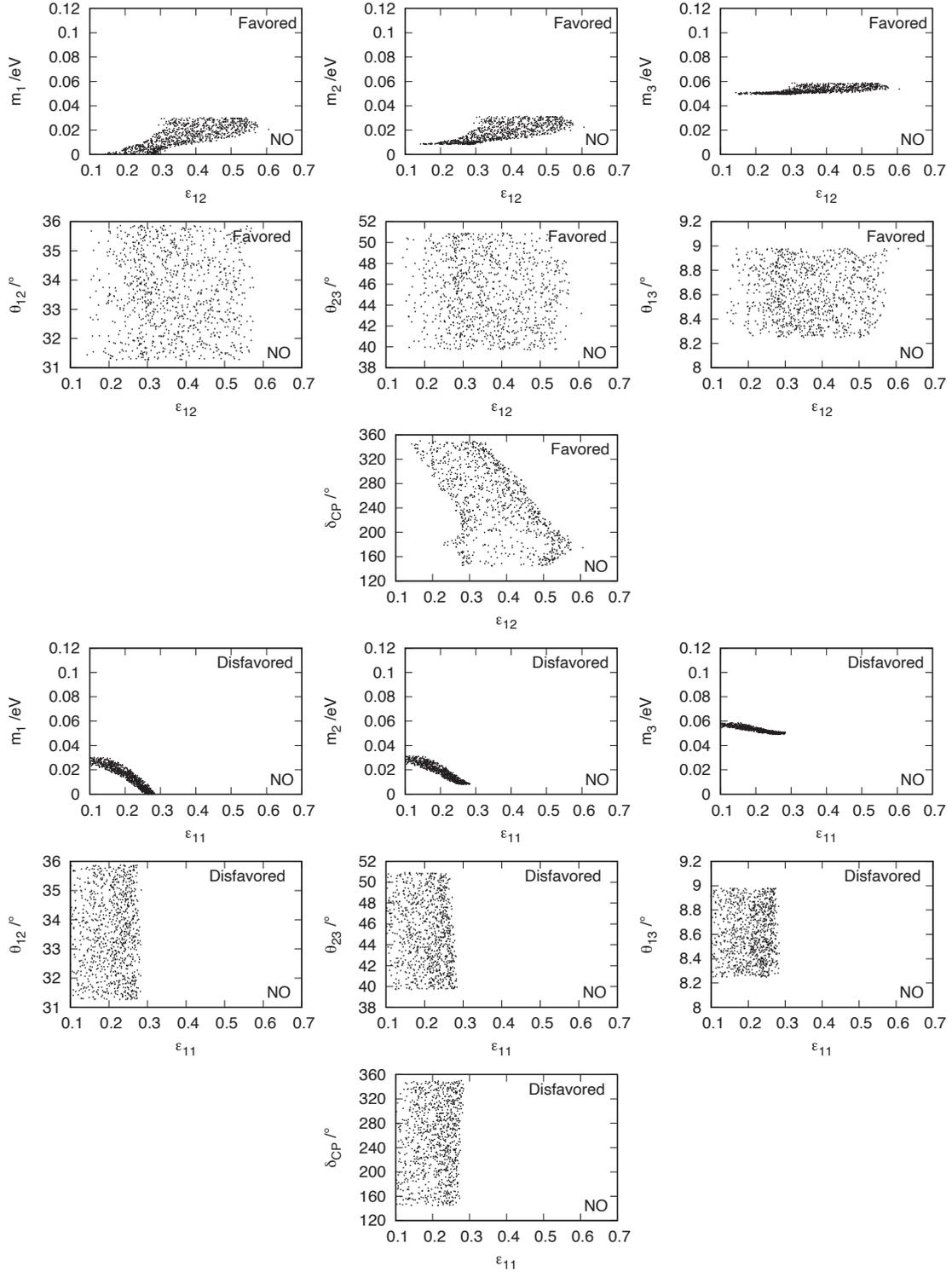


図1 NO の場合の ϵ_i とニュートリノパラメータ $m_i, \theta_{ij}, \delta_{CP}$ の関係. 上の7つのパネルは ϵ_{12} (最も好ましい M_{12}^0) の場合. 下の7つのパネルは ϵ_{11} (最も好ましくない M_{11}^0) の場合.

と報告している. これに対して, 本研究では最も好ましい場合のディラック CP 位相 δ_{CP} は

$$\delta_{CP} \sim 180^\circ, \quad (48)$$

と得られた. この値は NOvA または T2K が支持するベストフィット値のほぼ中間値であるが, NOvA

と T2K の 90% C.L. からは棄却されてはいない。

4 まとめ

本研究では、右巻ニュートリノの混合角を無視した時に得られる最も簡単なディラック型のニュートリノフレーバー質量行列を $M = M' + M^0$ と分解したとき、 M' が魔方陣に従う場合に M^0 が3つの0要素を持つ3ゼロテクスチャーとなることを示した。そして、実験と比較が可能な3ゼロテクスチャーは24パターンあるが、そのなかで魔方陣と最も相性の良い3ゼロテクスチャーはニュートリノが正質量順序になるときに得られることがわかった。ニュートリノの質量順序が正質量順序なのか逆質量順序であるかは明らかになっていないが、将来のニュートリノ実験において正質量順序であることが確定すれば、本研究で示したディラック型のニュートリノフレーバー質量行列の魔方陣と3ゼロテクスチャーによる分解の有効性が高まると期待できる。一方で、ニュートリノの質量が逆質量順序に従っていることが明らかになった場合には、本研究で示した質量行列の分解法は完全に棄却されるか大幅な修正を求められることになる。ニュートリノの質量順序については2027年実験開始予定のハイパーカミオカンデ[103, 104]などの次世代ニュートリノ実験装置で決定されると期待されている。このため、本研究の有効性は近い将来、実験的にも評価可能になると考えられる。

ここで、本研究で行った質量行列を分解した結果、 M^0 を摂動項と見なしたことについて言及するため、本研究で最も魔方陣の再現性が良いとされた M_{12}^0 について補足する。表1では $\epsilon_{12}^{\max} = 0.64$ が示されているが、図1を見ると極僅かな点のみが0.55を超えているだけで多くの点は0.3–0.4の範囲にあることがわかる。このことから、 M^0 よりもむしろ Lucas 行列の方を摂動項とみなす考え方もある。だが、序論でも言及した通り本研究の動機はマヨナラニュートリノの質量行列形として成功している魔方陣型 (Lucas 行列) が、ディラックニュートリノの場合にもどれだけ有効であるかを調べることであったため、本論では魔方陣の文脈を基準として M^0 を摂動項と考えることにした。結果、残念ながら明らかな摂動項としてみなせる行列形を特定することはできなかったが、ニュートリノの質量階層に関する予言を得たことは意味があると考えている。

最後に、右巻きニュートリノの混合効果についてコメントしておきたい。本研究ではディラック型のニュートリノ質量行列の一般形として、Hagedorn と Rodejohann によって提案されている最も単純な形を採用していた[91]。このため、質量行列への右巻きニュートリノの混合効果が無視されていた。右巻きニュートリノの混合を考慮した場合には、本論の結論が修正を受けることが予想される。この右巻きニュートリノの混合効果については、今後の研究テーマとしたい。

参考文献

- [1] P. F. Harrison, D. H. Perkins, and W. G. Scott, Phys. Lett. B **530**, 167 (2002).
- [2] Z. Z. Xing, Phys. Lett. B **533**, 85 (2002).
- [3] P. F. Harrison and W. G. Scott, Phys. Lett. B **535**, 163 (2002).
- [4] T. Kitabayashi, Phys. Rev. D **76**, 033002 (2007).
- [5] T. Fukuyama and H. Nishiura, (1997), arXiv:hep-ph/9702253.
- [6] C. S. Lam, Phys. Lett. B **507**, 214 (2001).
- [7] E. Ma and M. Raidal, Phys. Rev. Lett. **87**, 011802 (2001); Erratum Phys. Rev. Lett. **87**, 159901 (2001).
- [8] K. R. S. Balaji, W. Grimus, and T. Schwetz, Phys. Lett. B **508**, 301 (2001).
- [9] Y. Koide, H. Nishiura, K. Matsuda, T. Kikuchi, and T. Fukuyama, Phys. Rev. D **66**, 093006 (2002).
- [10] T. Kitabayashi and M. Yasue, Phys. Rev. D **67**, 015006 (2003).

- [11] Y. Koide, *Phys. Rev. D* **69**, 093001 (2004).
- [12] I. Aizawa, M. Ishiguro, T. Kitabayashi, and M. Yasue, *Phys. Rev. D* **70**, 015011 (2004).
- [13] A. Ghosal, *Mod. Phys. Lett. A* **19**, 2579 (2004).
- [14] R. N. Mohapatra and W. Rodejohann, *Phys. Rev. D* **72**, 053001 (2005).
- [15] Y. Koide, *Phys. Lett. B* **607**, 123 (2005).
- [16] T. Kitabayashi and M. Yasue, *Phys. Lett. B* **621**, 133 (2005).
- [17] N. Haba and W. Rodejohann, *Phys. Rev. D* **74**, 017701 (2006).
- [18] Z. Z. Xing, H. Zhang, and S. Zhou, *Phys. Lett. B* **641**, 189 (2006).
- [19] Y. H. Ahn, S. K. Kang, C. S. Kim, and J. Lee, *Phys. Rev. D* **73**, 093005 (2006).
- [20] A. S. Joshipura, *Eur. Phys. J. C* **53**, 77 (2008).
- [21] J. C. Gomez-Izquierdo and A. Perez-Lorenzana, *Phys. Rev. D* **82**, 033008 (2010).
- [22] H. J. He and F. R. Yin, *Phys. Rev. D* **84**, 033009 (2011).
- [23] H. J. He and X. J. Xu, *Phys. Rev. D* **86**, 111301 (2012).
- [24] J. C. Gomez-Izquierdo, *Eur. Phys. J. C* **77**, 551 (2017).
- [25] T. Fukuyama, *Prog. Theor. Exp. Phys.* **2017**, 033B11 (2017).
- [26] T. Kitabayashi, *Int. J. Mod. Phys. A* **31**, 09 (2016).
- [27] T. Kitabayashi, and M. Yasuè, *Phys. Rev. D* **94**, 075020 (2016).
- [28] H. C. Bao, X. Y. Zhao, and Z. H. Zhao, arXiv:2104.05394.
- [29] G. Altarelli and F. Feruglio, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2701 (2010).
- [30] M. S. Berger and K. Siyeon, *Phys. Rev. D* **64**, 053006 (2001).
- [31] P. H. Frampton, S. L. Glashow, and D. Marfatia, *Phys. Lett. B* **536**, 79 (2002).
- [32] Z. Z. Xing, *Phys. Lett. B* **530**, 159 (2002).
- [33] Z. Z. Xing, *Phys. Lett. B* **539**, 85 (2002).
- [34] A. Kageyama, S. Kaneko, N. Shimoyana, and M. Tanimoto, *Phys. Lett. B* **538**, 96 (2002).
- [35] Z. Z. Xing, *Phys. Rev. D* **69**, 013006 (2004).
- [36] W. Grimus, A. S. Joshipura, L. Lavoura, and M. Tanimoto, *Eur. Phys. J. C* **36**, 227 (2004).
- [37] C. I. Low, *Phys. Rev. D* **70**, 073013 (2004).
- [38] C. I. Low, *Phys. Rev. D* **71**, 073007 (2005).
- [39] W. Grimus and L. Lavoura, *J. Phys. G* **31**, 693 (2005).
- [40] S. Dev, S. Kumar, S. Verma, and S. Gupta, *Phys. Rev. D* **76**, 013002 (2007).
- [41] Z. Z. Xing and S. Zhou, *Phys. Lett. B* **679**, 249 (2009).
- [42] H. Fritzsch, Z. Z. Xing, and S. Zhou, *J. High Energy Phys.* **09**, 083 (2011).
- [43] S. Kumar, *Phys. Rev. D* **84**, 077301 (2011).
- [44] S. Dev, S. Gupta, and R. R. Gautam, *Phys. Lett. B* **701**, 605 (2011).
- [45] T. Araki, J. Heeck, and J. Kubo, *J. High Energy Phys.* **07**, 083 (2012).
- [46] P. Ludle, S. Morisi, and E. Peinado, *Nucl. Phys. B* **857**, 411 (2012).
- [47] E. Lashin and N. Chamoun, *Phys. Rev. D* **85**, 113011 (2012).
- [48] K. Deepthi, S. Gollu, and R. Mohanta, *Eur. Phys. J. C* **72**, 1888 (2012).
- [49] D. Meloni and G. Blankenburg, *Nucl. Phys. B* **867**, 749 (2013).
- [50] D. Meloni, A. Meroni, and E. Peinado, *Phys. Rev. D* **89**, 053009 (2014).
- [51] S. Dev, R. R. Gautam, L. Singh, and M. Gupta, *Phys. Rev. D* **90**, 013021 (2014).
- [52] R. G. Felipe and H. Serodio, *Nucl. Phys. B* **886**, 75 (2014).
- [53] P. O. Ludl and W. Grimus, *J. High Energy Phys.* **07**, 090 (2014).
- [54] L. M. Cebola, D. E. Costa, and R. G. Felipe, *Phys. Rev. D* **92**, 025005 (2015).
- [55] R. R. Gautam, M. Singh, and M. Gupta, *Phys. Rev. D* **92**, 013006 (2015).
- [56] S. Dev, L. Singh, and D. Raj, *Eur. Phys. J. C* **75**, 394 (2015).
- [57] T. Kitabayashi and M. Yasuè, *Phys. Rev. D* **93**, 053012 (2016).
- [58] S. Zhou, *Chin. Phys. C* **40**, 033102 (2016).

- [59] M. Singh, G. Ahuja and M. Gupta, *Prog. Theor. Exp. Phys.* **2016**, 123B08 (2016).
- [60] T. Kitabayashi, and M. Yasuè, *Int. J. Mod. Phys. A* **32**, 1750034 (2017).
- [61] T. Kitabayashi, S. Ohkawa and M. Yasuè, *Int. J. Mod. Phys. A* **32**, 1750186 (2017).
- [62] K. Bora, D. Borah and D. Dutta, *Phys. Rev. D* **96**, 075006 (2017).
- [63] D. M. Barreiros, R. G. Felipe and F. R. Joaquim, *Phys. Rev. D* **97**, 115016 (2018).
- [64] T. Kitabayashi, *Phys. Rev. D* **98**, 083001 (2018).
- [65] D. M. Barreiros, R. G. Felipe and F. R. Joaquim, *J. High Energy Phys.* **01**, 223 (2019).
- [66] T. Kitabayashi, *Int. J. Mod. Phys. A* **34**, 1950098 (2019).
- [67] M. Singh, *EPL* **2020**, 11002 (2020).
- [68] D. M. Barreiros, F. R. Joaquim and T. T. Yanagida, arXiv:2003.06332.
- [69] T. Kitabayashi, *Phys. Rev. D* **102**, 075027 (2020).
- [70] F. Capozzi, E. D. Valentino and E. Lisi, A. Marrone, A. Melchiorri and A. Palazzo, *Phys. Rev. D* **101**, 116013 (2020).
- [71] H. Borgohain, D. Bofah, *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* **48**, 075005 (2021).
- [72] A. Levitin, and M. Levitin, “Algorithmic Puzzles,” Oxford University Press, NewYork (2011).
- [73] L. Sallows, *The Mathematica Intelligencer*, **19**, 53 (1997).
- [74] P. Loly, I. Cameron, W. Trump, and D. Schindel, *Linear Algebra Appl.* **430**, 2659 (2009).
- [75] R. P. Nordgren, *Linear Algebra Appl.* **437**, 2009 (2012).
- [76] R. P. Nordgren, arXiv:2009.03499 (2020).
- [77] R. P. Nordgren, arXiv:2103.04774 (2021).
- [78] L. Borsten, and A. Marrani, *Class. Quantum Grav.* **34**, 235014 (2017).
- [79] P. F. Harrison and W. G. Scott, *Phys. Lett. B* **594**, 324 (2004).
- [80] Y. Hyodo and T. Kitabayashi, *Int. J. Mod. Phys. A* **35**, 2050183 (2020).
- [81] Y. Hyodo and T. Kitabayashi, *Prog. Theor. Exp. Phys.* **2021**, 123B08 (2021).
- [82] C. S. Lam, *Phys. Lett. B* **640**, 260 (2006).
- [83] R. R. Gautam and S. Kumar, *Phys. Rev. D* **94**, 036004 (2016).
- [84] M. J. S. Yang, *Prog. Theor. Exp. Phys.* **2022**, 013B12 (2022).
- [85] K. S. Channey and S. Kumar, *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* **46**, 015001 (2019).
- [86] S. Verma and M. Kashav, *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* **47**, 085003 (2020).
- [87] P. Minkowski, *Phys. Lett. B* **67**, 421 (1997).
- [88] T. Yanagida, *Proc. Workshop Unified Theory and Baryon Number in the Universe*, p. 95 (1979).
- [89] M. Gell-Mann, P. Ramond, and R. Slansky, in *Supergravity*, eds. P. van Nieuwenhuizen and D. Z. Freedmann (North-Holland, Amsterdam, 1979), p. 315.
- [90] S. L. Glashow, in *Proceedings of the 1979 Cargèse Summer Institute on Quarks and Leptons*, eds. M. Lèvy, J.-L. Basdevant, D. Speiser, J. Weyers, R. Gastmans, and M. Jacob (Plenum Press, New York, 1980), p. 687.
- [91] C. Hagedron and W. Rodejohann, *J. High Energy Phys.* **07**, 034 (2005).
- [92] B. Pontecorvo, *Sov. Phys. JETP* **6** (1957) 429.
- [93] B. Pontecorvo, *Sov. Phys. JETP* **7** (1958) 172;
- [94] Z. Maki, M. Nakagawa and S. Sakata, *Prog. Theor. Phys.* **28**, 870 (1962).
- [95] P. A. Zyla, et al., (Particle Data Group), *Prog. Theor. Exp. Phys.* **2020**, 083C01 (2020).
- [96] R. Jimenez, C. P.-Garay, K. Short, F. Simpson, and L. Verde, arXiv:2203.14247v2 (2022).
- [97] S. Gariazzo, M. Gerbino, T. Brinckmann, M. Lattanzi, O. Mena, T. Schwetz, S. R. Choudhury, K. Freese, S. Hannestad, C. A. Ternes, and M. Tórtola, arXiv:2205.02195 (2022).
- [98] I. Esteban, M. C. Gonzalez-Garcia, M. Maltoni, T. Schwetz, and A. Zhou *J. High Energy Phys.* **09**, 178 (2020). See also, NuFIT 5.1 (2021), <http://www.nu-fit.org>.
- [99] S. Vagnozzi, E. Giusarma, O. Mena, K. Freese, M. Gerbino, S. Ho, and M. Lattanzi, *Phys. Rev. D* **96**, 123503 (2017).

- [100] N. Aghanim, et al. (Planck Collaboration), *Astron. Astrophys.* **641**, A6 (2020).
- [101] M. A. Acero, et al. (NOvA Collaboration), arXiv:2108.08219 (2021).
- [102] K. Abe, et al. (T2K Collaboration), *Phys. Rev. D* **103**, 112008 (2021).
- [103] Ritu Devi, Jaydip Singh, Baba Potukuchi, *J. Phys. Conf. Ser.* **2156**, 012153 (2021).
- [104] B. Jamieson, arXiv:hep-ph/2207.05044

Stability Constants of Complexes of Crown Ether Surfactant with Several Kinds of Alkali Metal Cations

by

Ryoko KONDO¹, Maki SUZUKI² and Katsuhiko FUJIO*¹

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

²*Course of Science and Technology, Graduate School of Science and Technology, Tokai University*

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

(Received on Oct. 14, 2022; accepted on Dec. 9, 2022)

Abstract

In the previous study we showed that the critical micelle concentration (CMC) of dodecanoyloxymethyl-18-crown-6 (C11Φ6) in the presence of 0.22 mol kg⁻¹ alkali metal cation was the highest for K⁺ having an ionic diameter comparable to the hole size of 18-crown-6 ring and decreased as an ionic diameter of added cation departed from the hole size. To investigate the cause of these observations, we evaluated stability constants of C11Φ6/alkali metal cation complexes from electric conductivity data in this work. The stability constant of C11Φ6/alkali metal cation complex was found to be the largest for Rb⁺. Excluding the case of K⁺, in which the obtained stability constant was much smaller than the expected value although the reason is unknown, the stability constant decreased with the deviating of the cationic diameter from the hole size of the crown ether ring as previously reported for octanoyloxymethyl-18-crown-6 having the higher CMC. The larger stability constant and the lower cation selectivity than 18-crown-6 were observed, suggesting that the oxygen atom of carbonyl group in joint part between crown ring and alkyl chain of C11Φ6 participates in the complexation with alkali metal ion.

Keywords: Crown ether surfactant; Stability constant; Alkali metal ion complex

1 Introduction

Crown compounds having a hydrocarbon tail are multifunctional surfactants with the ability to include cation selectively and are called crown ether surfactants or amphiphathic crown compounds. Many researchers have studied water-soluble crown ether surfactants [1–4]. Ozeki *et al.* investigated the concentration dependence of surface tension for aqueous solutions of dodecyloxymethyl-18-crown-6 in the absence and presence of KCl and observed that all surface tension vs. logarithm of surfactant concentration curves had several break points below the critical micelle concentra-

tion (CMC) [5, 6]. They suggested that these break points were attributed to the formation of premicellar aggregates with aggregation number from 2 to less than 5.

In the previous work [7], we synthesized dodecanoyloxymethyl-(C11Φ5) and octanoyloxymethyl-15-crown-5 (C7Φ5) and measured surface tensions of their aqueous solutions in the absence and presence of alkali and ammonium chlorides to investigate the effect of selective inclusion of added cation on their adsorbed films and aggregation behaviors. It was observed that all surface tension vs. logarithm of surfactant concentration curves had two break points. One break point at the higher concentration corresponded to the CMC and another break point was suggested to be attributed to the formation of premicelle with aggregation number of 2-4. In addition, it was found that the CMC of C11Φ5 in the presence of 0.22 mol kg^{-1} salts was the highest for Na^+ having an ionic diameter comparable to the hole size of 15-crown-5 ring and decreased as an ionic diameter of added cation departed from the hole size.

In the cases of dodecanoyloxymethyl-(C11Φ6) and octanoyloxymethyl-18-crown-6 (C7Φ6) without and with 0.22 mol kg^{-1} alkali metal cation [8], two break points were also observed in all surface tension vs. logarithm of surfactant concentration plots and the CMC of C11Φ6 was found to be the highest for K^+ having an ionic diameter comparable to the hole size of 18-crown-6 ring.

Then, we used C7Φ6 exhibiting the higher CMC and measured electric conductivities of aqueous C7Φ6 solutions in the presence of alkali metal cations to evaluate stability constants of C7Φ6/alkali metal cation complexes [9]. As a result, it was found that the stability constant of C7Φ6/alkali metal ion complex was the largest for K^+ and decreased as a diameter of cation departed from the hole size as expected. Additionally, C7Φ6 was found to exhibit the larger stability constant and the lower cation selectivity than 18-crown-6, suggesting that the oxygen atom of carbonyl group in joint part between crown ring and alkyl chain of C7Φ6 participates in the complexation with alkali metal ion.

In this study, we measured electric conductivities of aqueous solutions of the same surfactant C11Φ6 as the previous study [8] with alkali metal cations and evaluated stability constants of C11Φ6/alkali metal cation complexes to confirm that the dependence of CMC of crown ether surfactant on the ionic diameter of alkali metal ion, which observed in the previous work [8], is attributed to the selective cation inclusion of its crown ring.

2 Experimental

Dodecanoyloxymethyl-18-crown-6 (C11Φ6) were synthesized from dodecanoyl chlorides (99% purity) and 2-hydroxymethyl-18-crown-6 (93%) purchased from Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. as described previously [8]. Sodium (99.5%), potassium (99.5%), rubidium (98%) and cesium (99.5%) chlorides purchased from Nacalai Tesque Inc. were dried at 120°C for 10h before use. Solvent was ultrapure water produced by the Milli-Q Labo.

The electric conductivities of $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ alkali metal cation solutions with increasing C7Φ6 concentrations were measured at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ under nitrogen gas flow. The DKK-TOA conductivity meter CM-30R was used with the conductivity cell CT-57101B having the cell constant of 106.3 m^{-1} .

Stability constants of C11Φ6/alkali metal ion complexes were evaluated as follows [10]. Assum-

Stability Constants of Complexes of Crown Ether Surfactant with Several Kinds of Alkali Metal Cations
ing that the 1 : 1 complex is formed and ignoring the activity coefficients because of low salt concentration the stability constant is written as

$$K_S = \frac{[\text{ML}^+]}{[\text{M}^+][\text{L}]} \quad (1)$$

where $[\text{ML}^+]$, $[\text{M}^+]$ and $[\text{L}]$ are the molar concentrations of complex, free cation and free surfactant, respectively. Since total concentrations of surfactant and cation are represented by

$$C = [\text{L}] + [\text{ML}^+] \quad \text{and} \quad C_S = [\text{M}^+] + [\text{ML}^+], \quad (2)$$

respectively, the concentration of complex is given by

$$[\text{ML}^+] = \frac{1}{2} \left\{ C + C_S + \frac{1}{K_S} - \sqrt{\left(C + C_S + \frac{1}{K_S} \right)^2 - 4C C_S} \right\} \quad (3)$$

Assuming that cations take one of two states, i. e., a free state and a complex state, and that the molar conductivities of free cation and complex, Λ_{M^+} and Λ_{ML^+} , are different and do not depend on the surfactant concentration, the molar conductivity observed Λ_{obs} is represented by

$$\Lambda_{\text{obs}} = \frac{C_S - [\text{ML}^+]}{C_S} \Lambda_{\text{M}^+} + \frac{[\text{ML}^+]}{C_S} \Lambda_{\text{ML}^+} \quad (4)$$

Therefore, the stability constant K_S and the molar conductivities, Λ_{M^+} and Λ_{ML^+} , were obtained by fitting the above equations to the molar conductivity data measured with the increasing surfactant concentration and the constant cation concentration.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the dependence of molar conductivity of 5.00×10^{-4} mol dm⁻³ alkali metal chloride solution on the C11Φ6 concentration. Solid lines in the figure represent the results of curve fitting mentioned above and the values of Λ_{M^+} , Λ_{ML^+} and K_S evaluated are summarized in **Table 1**. Alkali metal cations can take one of three states, i. e., a free cation, a monomeric complex and a micellar complex, because the CMC of C11Φ6 is $0.6 - 2 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ [8]. However, the curve fitting with two-state assumption works well as shown in **Fig. 1**, so it seems that the conductometry cannot distinguish between monomeric and micellar complexes, as observed for the complexation of C7Φ6 with alkali metal cation [9].

In all cases, the molar conductivity increased with the increasing C11Φ6 concentration. This means that the molar conductivity of C11Φ6/alkali metal cation complex is larger than that of free alkali metal cation, indicating that the size of the moving entity is smaller for the alkali metal cation complex than for the uncomplexed cation. The same phenomena were observed for the C7Φ6/alkali metal cation complexes [9] and the complexes of Li⁺ and Na⁺ with 15-crown-5 in propylene carbonate [10]. The cause of the increase in molar conductivity with increasing concentration of crown compound remains unsolved.

It was found that the stability constant of C11Φ6/alkali metal cation complex was the largest for Rb⁺ against our expectation. The cause of this is that the stability constant of C11Φ6/K⁺ complex is much smaller than the expected value, although the origin of the small stability constant for K⁺ is left unsolved. Excluding the case of K⁺, the dependence of the stability constant

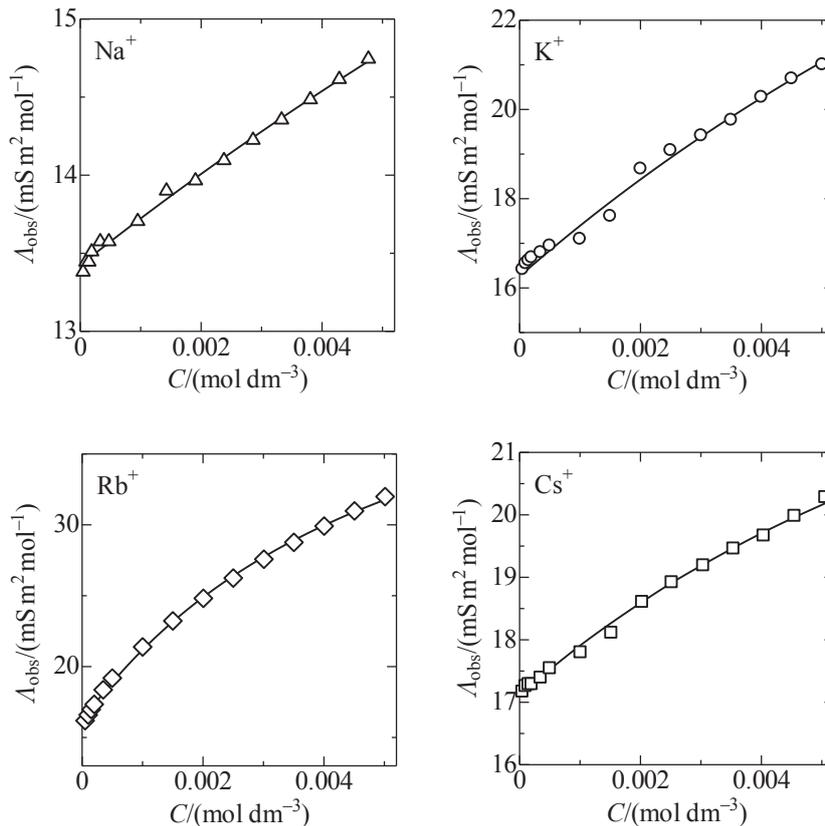


Fig. 1 Molar conductivity observed vs. C11Φ6 concentration curves for $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ alkali metal chloride solutions. \triangle : Na^+ , \circ : K^+ , \diamond : Rb^+ , \square : Cs^+ .

Table 1 A_{M^+} , A_{ML^+} and K_S evaluated for C11Φ6/alkali metal ion systems by curve-fitting technique and the literature values of K_S for C7Φ6 [9] and 18-crown-6 [11] /alkali metal ion systems.

	C11Φ6			C7Φ6	18-crown-6
	A_{M^+} /($\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$)	A_{ML^+} /($\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$\log(K_S)$ / $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$)	$\log(K_S)$ / $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$)	$\log(K_S)$ / $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$)
Na^+	13.4	25.2	1.43	2.51	0.80
K^+	16.3	40.8	1.70	2.66	2.03
Rb^+	16.2	47.9	2.31	2.58	1.56
Cs^+	17.1	27.1	1.96	2.44	0.99

of C11Φ6/alkali metal cation complex on the ionic diameter of cation was almost the same as C7Φ6/cation complex: the stability constant decreased as an ionic diameter of cation departed from the hole size, although the difference in stability constant was small among four alkali metal ions, that is, the selectivity of cation inclusion of C11Φ6 was the lower than that of 18-crown-6. The larger stability constant and the lower cation selectivity of crown ether surfactant than 18-crown-6 would suggest that the oxygen atom of carbonyl group in joint part between crown ring and alkyl chain of crown ether surfactant participates in the complexation with alkali metal cation.

References

- [1] T. Kuwamura and T. Kawachi, *Surface active crown ethers. I. Macrocyclic polyethers of acetal type with long alkyl chain*, Yukagaku **28** (1979), 195–198 (in Japanese).
- [2] Y. Moroi, E. Pramauro, M. Graetzel, E. Pelizzetti, and P. Tundo, *Surface activity and micelle formation of alkyl-substituted aza-crown ethers and their metal ion complexes*, J. Colloid Interface Sci. **69** (1979), 341–343.
- [3] J. Le Moigne and J. Simon, *A new type of surfactants. The annelides. Characterization of organized metal ion assemblies obtained by cationic complexation at the micelle subsurface*, J. Phys. Chem. **84** (1980), 170–177.
- [4] M. Okahara, P.-L. Kuo, S. Yamamura, and I. Ikeda, *Effect of metal salts on the cloud point of alkyl crown compounds*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1980), 586–587.
- [5] S. Ozeki, T. Ikegawa, H. Takahashi, and T. Kuwamura, *Molecular assemblies of an amphipathic crown compound in aqueous potassium chloride solutions*, Langmuir **4** (1988), 1070–1071.
- [6] S. Ozeki, T. Ikegawa, S. Inokuma, and T. Kuwamura, *Adsorption of ((dodecyloxy)methyl)-18-crown-6 on aqueous surfaces and the effects of potassium ion complexation and rigidity of a crown head group*, Langmuir **5** (1989), 222–227.
- [7] T. Miyazawa, M. Suzuki, and K. Fujio, *Effects of added salts on adsorbed film and premicelle formation of crown ether surfactants*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **482** (2015), 447–453.
- [8] M. Suzuki and K. Fujio, *Effects of Added Salts on Surface Tension and Aggregation of Crown Ether Surfactants*, J. Oleo Sci. **65** (2016), 37–43.
- [9] M. Suzuki and K. Fujio, *Stability constants of complexes of alkali metal cation with crown ether surfactant having 18-crown-6*, J. of SJWS **16** (2016), 31–34.
- [10] Y. Takeda, H. Yano, M. Ishibashi, and H. Isozumi, *A conductance study of alkali metal ion-15-crown-5, 18-crown-6, and dibenzo-24-crown-8 complexes in propylene carbonate*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53** (1980), 72–76.
- [11] R. M. Izzat, R. E. Terry, B. L. Haymore, L. D. Hansen, N. K. Dalley, A. G. Avondet, and J. J. Christensen, *Calorimetric titration study of the interaction of several uni- and bivalent cations with 15-crown-5, 18-crown-6, and two isomers of dicyclohexo-18-crown-6 in aqueous solution at 25° C and $\mu = 0.1$* , J. Am. Chem. Soc. **98** (1976), 7620–7626.

ヒト皮膚から放散するアンモニアに及ぼす歩行の影響

内山汐里¹, 梅澤郁夫¹, 村松真歩¹, 関根嘉香^{*2}

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

²東海大学 理学部 化学科
〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1

(2022年10月14日受付; 2022年12月9日受理)

Effect of walking in shoes on ammonia emanating from human skin surface

by

Shiori UCHIYAMA¹, Ikuo UMEZAWA¹, Maho MURAMATSU¹ and Yoshika SEKINE^{*2}

¹*Course of Chemistry, Graduate School of Science, Tokai University
4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan*

²*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 Oct. 14, 2022; accepted on Dec. 9, 2022)

Abstract

Ammonia emanating from human skin surface is often increased by physical exercise including walking. The physical load induced by walking to human body may vary with the kind of shoes. This study aimed to verify the effect of walking in different kinds of shoes on the dermal emission of ammonia. The dermal emission fluxes of ammonia were simultaneously measured at sole (center), forearm and axilla of a healthy female volunteer by a passive flux sampler coupled with ion chromatography before and after 30 min-walk. The results showed the changes in the dermal emission flux of ammonia were different by shoes, and a remarkable increase caused by the physical load was found at forearm and axilla, rather than sole (center). This was probably because the walking is a whole-body exercise, not just the sole of the foot. Additional measurement was conducted at five points of the sole of foot, including thenar, center, arch, edge and heel, employing a tablet type colorimetric indicator for ammonia. Among the five points, the heel, arch and thenar were more sensitive to the physical stress by walking rather than the center of sole because of greater plantar pressure on these points.

Keywords: Human skin gas; Ammonia; Dermal emission; Passive flux sampler; Ion chromatography

1 緒言

ヒトの体表面から常時放散される微量な生体ガスは皮膚ガスと呼ばれ [1], ヒトの体臭の原因 [2-4] となるだけでなく, 室内空気中に拡散して室内臭気に影響すること [5, 6] が知られている. 皮膚ガスは, 体表面から放散される揮発性の有機・無機化合物であり, エネルギー基質 (炭水化物, タンパク質, 脂質) 等の代謝生成物, 腸内細菌による分解生成物, 吸入・経口摂取された外因性化学物質, 皮膚表面における生物的・化学的な反応生成物などから構成され [1], アンモニアはその一つである.

生体内のアンモニアは, 主としてたんぱく質・アミノ酸の代謝生成物であり, その大部分は肝臓の尿素サイクル中で尿素に変換され, 腎臓を通じて尿中に排出される. 一方, 血液が全身を循環する過程において, 血中からアンモニアが揮発して皮膚表面に移行し, 皮膚ガスとして放散されるため, 皮膚からのアンモニアの放散量は, 血中アンモニア濃度に関連することが知られている [7-9]. また, アンモニアは運動負荷によって皮膚からの放散量が増加することがある [10]. 運動負荷時のアンモニアの産生経路には, プリンヌクレオチド回路が関与しており, 運動のためエネルギー源として利用されたアデノシン三リン酸は, アデノシン一リン酸にまで分解される. このアデノシン一リン酸が脱アミノ酵素の作用によりイノシン酸に脱アミノ化される際にアンモニアが産生され [11], このアンモニアが筋肉組織から血中に移行することにより, 一時的に血中アンモニア濃度が増加し, 皮膚からのアンモニア放散量が増加する [10]. 一方, 汗は血漿が原料であり, 発汗時に血中アンモニアが汗腺を通じて皮膚表面から放散されることがある.

Furukawa et al. [9] は皮膚アンモニアの全身分布を調べるため, 男女ボランティア 10 名を対象に安静時の全身 13 部位 (頭部, 頸部, 胸部, 腹部, 背部, 腰部, 左上腕部, 左前腕部, 手掌部, 臀部, 大腿部, 下腿部および足底部) におけるアンモニア放散量を測定した結果, 個人差はあるが足底部 (足心) の放散量が最も高かったと報告している. 足底部の皮下には血管が多数分布しており, 血液由来の皮膚ガスが常時放散していると考えられる. 歩行はヒトの基本的な移動運動であり, また靴の種類によって歩行動作が影響を受け, 足底部だけでなく全身性の筋肉疲労に関与する可能性がある. 本研究の目的は, ヒト皮膚から放散されるアンモニアの挙動に及ぼす歩行の影響を明らかにすることであり, 歩行に伴う①足底部 (足心), 前腕部および腋窩部におけるアンモニア放散量の変化を靴の種類を変えて調べ, さらに②足底部におけるアンモニア放散量の詳細分布を調べた結果, 有用な知見が得られたので報告する.

2 実験方法

2.1 試薬

市販のリン酸 (関東化学社製, 特級, > 85%), グリセリン (関東化学社製, 特級, > 99%), メタノール (関東化学社製, HPLC グレード), アセトニトリル (関東化学社製, HPLC グレード) および硫酸アンモニウム (関東化学社製, 特級, > 99.5%) を用いた.

2.2 被験者試験 (1)

歩行に伴う体表面からのアンモニア放散量の変化を調べるため, 2021 年 11 月に被験者 1 名を対象に靴の種類を変えて歩行した時の足底部 (足心), 前腕部および腋窩部におけるアンモニア放散フラックスを測定した. 皮膚アンモニアの放散量は個人間差が大きいため, 今回は研究の目的・個人情報の取扱い等について説明して同意が得られた被験者 1 名 (女性, 25 歳) を対象とした. 皮膚ガスの測定には, アンモニア測定用パッシブ・フラックス・サンプラー (Passive Flux Sampler, PFS) [9] を用いた.

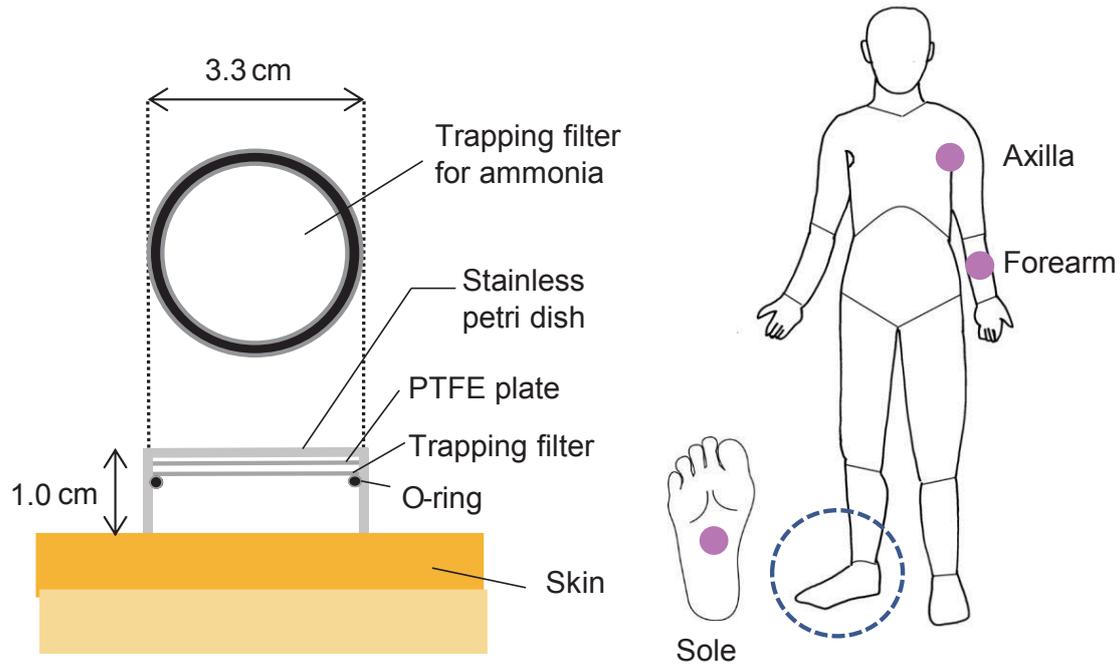


Fig. 1 Schematic view of the passive flux sampler (PFS) and sampling positions for the determination of ammonia emanating from skin surface.

Fig. 1 に示すように PFS は本体部（ステンレス製メナム缶）、フッ素樹脂板、アンモニア捕集材および留め具（O-リング）で構成され、捕集材は、2% リン酸-1% グリセリン/メタノール溶液をセルローズろ紙（Advantec 社製 No.51A, 20 mm ϕ , 0.18 mm）に Dipping 法で含浸させ、真空デシケーター内で 1 時間減圧乾燥させて作製した。

試験日当日、はじめに被験者の足底部（足心）、前腕部および腋窩部に皮膚表面に PFS を設置し、サージカルテープ（日東電工社製優肌絆® アルファ）を用いて固定し、皮膚アンモニアを 30 分間受動的に捕集した。捕集中、被験者は素足で安静に過ごした。次に被験者は靴を履いて、東海大学湘南校舎 17 号館内を 30 分間歩行した。歩行場所および歩行距離はいずれの試験においても同一とした。歩行後、同様に足底部、腋窩部および前腕部に PFS を設置し、皮膚アンモニアを 30 分間捕集した。靴の種類は、被験者自身が所有する運動靴、レインブーツ、ムートンブーツおよびハイヒールの 4 種類とした (Fig. 2)。試験は各靴について 3 回繰り返して行い、試験順はランダム化した。靴下は着用しなかった。尚、アンモニア放散量には、タンパク質摂取が影響することがあるため、被験者は試験当日の朝食およ



Fig. 2 Photos of four kinds of shoes used in this experiment. All shoes were owned by the tested healthy female volunteer.

び昼食において肉、魚、大豆などの摂取は控えた。また、歩行前後の靴の中の温度・相対湿度を測定した。測定には、おんどとり（ティアンドデイ社製、TR-72wf）を用い、着用直前および直後の靴の内部にセンサを速やかに挿入して直読した。

PFSに捕捉されたアンモニアは Milli-Q 水 8.0 mL で振とう抽出（150 rpm, 15 分間）し、Millex-HP フィルター（Millipore 社製、13 mm, 孔径 0.45 $\mu\text{m}\phi$ ）によりろ過後、イオンクロマトグラフ装置に導入してアンモニウムイオンを定量した。イオンクロマトグラフ装置の分析条件を Table 1 に示す。検量線用の標準溶液には、硫酸アンモニウム水溶液の希釈系列（0.0, 0.20, 0.50, 2.0 および 5.0 mg L^{-1} ）を用い、溶液濃度およびピーク面積の間には良好な直線関係が認められた（ $r = 0.996$ ）。試料溶液のピーク面積を検量線に代入し、得られたアンモニア捕集量 W (ng)、捕集時間 t (h) および捕集部の面積 S (cm^2) から、①式により捕集部位 i におけるアンモニアの放散フラックス E_i ($\text{ng cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) を求めた。

$$E_i = \frac{W}{St} \quad \dots \text{①}$$

Table 1 Analytical condition of ion chromatography for the determination of ammonia trapped by PFS.

Pump	Shimadzu, LC-20AD
Conductivity detector	Shimadzu, CDD-10A _{VP}
Recorder	Shimadzu, C-R8A
Auto-sampler	Shimadzu, SIL-10Ai
System controller	Shimadzu, SCL-10A _{VP}
Column oven	Shimadzu, CTO-10A _{VP}
Column	Shimadzu, IC-C4 (4.6 $\text{mm}\phi \times 150 \text{ mm}$)
Oven temperature	313 K
Carrier solution	3.0 mM Phosphoric acid/acetonitrile
Flow rate	1.0 mL min^{-1}
Injection volume	20 μL

2.3 被験者試験 (2)

足底部におけるアンモニア放散量の分布を調べるため、2021 年 11 月に被験者 1 名を対象に歩行した時の足底の母指球、土踏まず、足心部、足刀部および踵におけるアンモニア放散フラックスを測定した。被験者は試験 (1) と同一とし、被験者の負担を軽減するため、普段履きなれている運動靴を用い、予備試験と本試験の 2 回のみ実施した（本試験は予備試験の結果を良く再現していたので、結果は本試験のみ記す）。アンモニアの測定には、PFS よりもサイズが小さいアンモニアインジケータ（ガステック社製、短時間用、CID-3F）[12] を用いた。アンモニアインジケータは、直径 24 mm、高さ 7.6 mm のタブレット状であり、アンモニアとの呈色反応により黄色から赤色に変化する (Fig. 3)。

試験当日、はじめに被験者の母指球、土踏まず、足心部、足刀部および踵にアンモニアインジケータを 15 分間設置して色の変化を確認し、同一の照明条件下、スマートフォンのカメラで検知部を撮影して画像を取り込み、測色アプリを用いて CIELAB 表色系で定義される L^* （明度）、 a^* （赤～緑の度合い）、 b^* （黄～青の度合い）を測定した後、色差 ΔE^*ab を算出し、メーカーより提供された検量線を用いてアンモニア放散フラックスに換算した。また別途、運動靴着用時の足圧分布をインソール型足圧計（ソルティド社製、SI-GP190）により測定した。この足圧計は、足底部にかかる圧力分布を測定し、相対値で表示するものである。

本研究は、東海大学湘南校舎「人を対象とする研究」倫理委員会の承認を得て実施した。

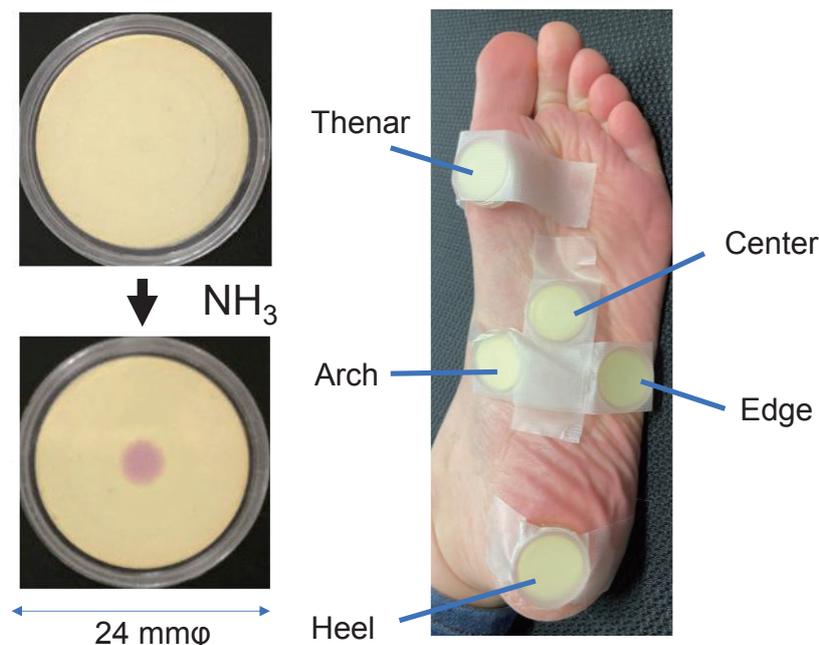


Fig. 3 View of the ammonia indicator for the colorimetric determination of ammonia emanating from skin surface and the deployment at thenar, center, arch, edge and heel of the tested healthy female volunteer.

3 結果と考察

3.1 歩行に伴うアンモニア放散量の変化

歩行前後における靴内部の温度および相対湿度の変化を Fig. 4 に示す (3 回測定 of 平均値). 靴内部の温度は, 歩行中の被験者の体温が伝わり, いずれも増加傾向を示し, その増加割合も同等であった. なお, ハイヒールに関しては他と比べて低い温度を示し, 開口部が広いために室内温度により近くなったものと考えられる. 一方, 相対湿度についても歩行後に増加する傾向を示したが, 増加割合は靴の種類によって異なり, レインブーツ=ムートンブーツ>ハイヒール>運動靴の順であった. レインブーツやムートンブーツは, 足首まで覆われる構造であり, また素材も厚手であるため, 湿気がこもりやすかったと考えられる. 運動靴は薄手の布素材のため通気性が高く, 湿度の増加が抑制されたと思われる. ハイヒールは, 開口部は大きいものの, 素材が人工皮革であるため, 運動靴に比べて相対湿度が高くなったものと考えられる.

歩行前後の足底部 (足心), 前腕部および腋窩部におけるアンモニア放散フラックスの測定結果を Fig. 5 に示す. 棒グラフは各靴を履いて歩行する前後のアンモニア放散フラックスの平均値, エラーバーは標準偏差である (各 $n = 3$). 歩行前のアンモニア放散フラックスに着目すると, 運動靴, レインブーツおよびムートンブーツを着用する試験では, 腋窩部>前腕部=足底部 (足心) となり, この被験者の場合は腋窩部において放散量が比較的多かった. 一方, ハイヒールを着用する試験では, 足底部 (足心) >腋窩部>前腕部の傾向となった. この理由は明確ではないが, 被験者の心理状態が反映された可能性が考えられる. 皮膚からのアンモニア放散量には自律神経が関与し, 交感神経優位の時に増加する [13]. したがって, アンモニア放散量には心理的ストレスも影響し, 安静時であっても心理状態によって変動しやすい [14]. ハイヒールは被験者が初めて着用する新品であり, この靴に対する思い (期待感など) が副交感神経を優位にさせ, その影響が前腕部および腋窩部におけるアンモニア放散フラッ

ヒト皮膚から放散するアンモニアに及ぼす歩行の影響

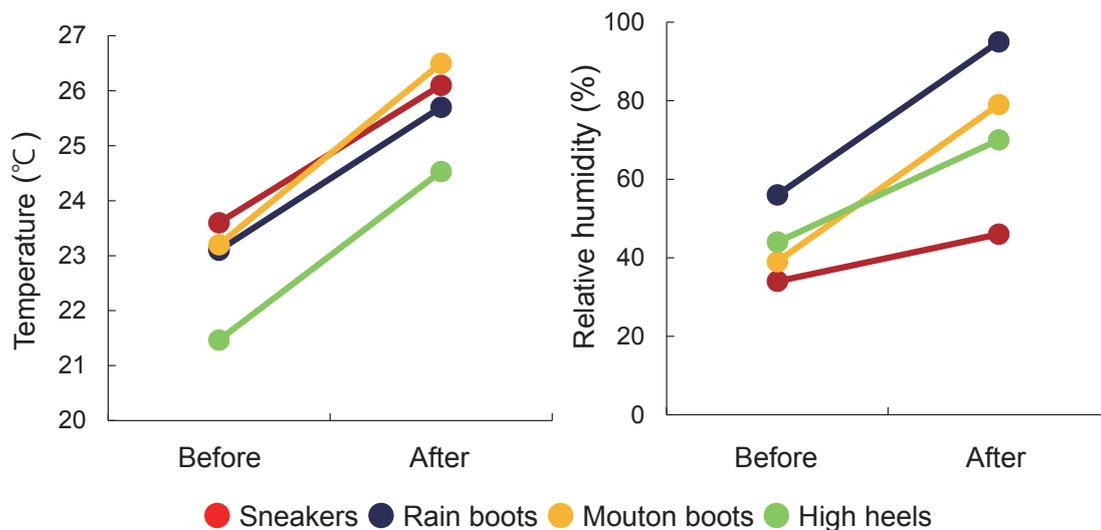


Fig. 4 Changes in temperature and relative humidity inside the each shoe before and after walking in these shoes for 30 minutes (average of three repeated trials of one healthy female volunteer).

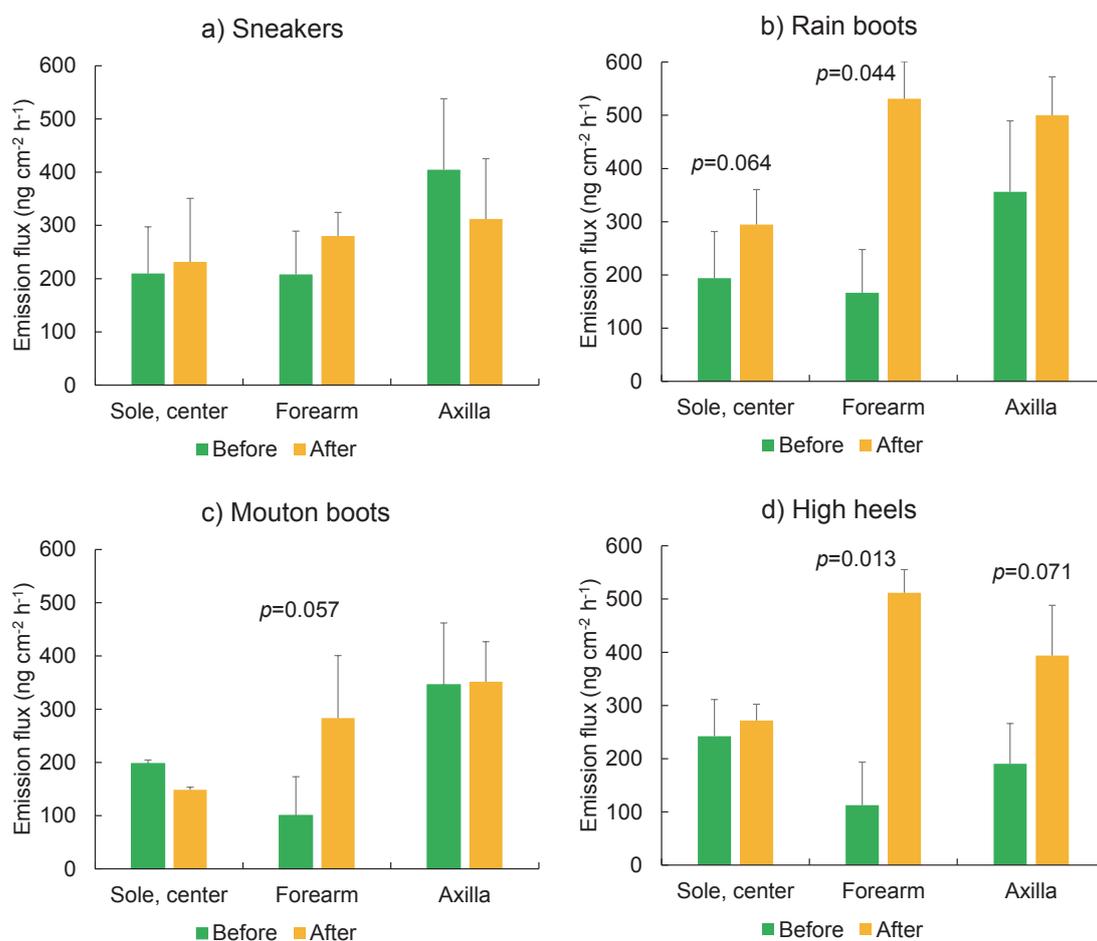


Fig. 5 Dermal emission flux of ammonia measured by the PFS - ion chromatography methodology at sole (center), forearm and axilla of the tested female volunteer before and after walking in shoes: a) in sneakers, b) in rain boots, c) in muton boots and d) in high heels. Error bar shows a standard deviation of triplicate runs ($n = 3$).

クスに表れたと思われる。

運動靴は被験者が普段履きなれているものであり、運動靴を履いて歩行した場合、足底部（足心）における歩行前のアンモニアの放散フラックスが $2.0 \times 10^2 \pm 88 \text{ ng cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であったのに対して、歩行後は $2.3 \times 10^2 \pm 1.2 \times 10^2 \text{ ng cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であり、有意な増減はみられなかった。前腕部および腋窩部においても同様に変化は見られなかった。一方、レインブーツは被験者が雨天時に履いて利用するものであり、使用頻度は運動靴に比べて低い。このレインブーツを履いて歩行した場合、足底部（足心）における放散フラックスは歩行前の $1.9 \times 10^2 \pm 79 \text{ ng cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ に対して、歩行後は $3.0 \times 10^2 \pm 66 \text{ ng cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ となり、1.5 倍の有意な増加が見られた (Paired t-test, $p = 0.064$)。また前腕部では 1.6 倍の有意な増加が見られ ($p = 0.044$)、腋窩部では 1.4 倍の増加傾向が見られた。ムートンブーツは、被験者がプライベートで外出する時に着用するもので、運動靴に次いで使用頻度が高い。このムートンブーツを着用した場合、アンモニア放散フラックスは足底部（足心）および腋窩部では変化が見られなかったが、前腕部で 2.8 倍の有意な増加が見られた ($p = 0.057$)。ハイヒールは被験者が初めて着用する新品であったため、被験者は歩行するのに困難を覚えた。足底部（足心）のアンモニア放散フラックスには顕著な変化は見られなかったが、前腕部で 4.5 倍 ($p = 0.013$)、腋窩部では 2.1 倍 ($p = 0.071$) の有意な増加が認められ、全身性の疲労を招いた。これらの結果から、歩行に伴うアンモニア放散量の変化は、同一被験者であっても靴の種類によって異なり、また歩行が全身性の運動であることから、足底部（足心）よりも前腕部や腋窩部において変化が起りやすいことがわかった。すなわち、普段から履きなれている運動靴の場合、30 分の歩行では身体的負荷が少なく、捕集部位におけるアンモニア放散を増大させるには至らなかった。一方、ハイヒールのように普段履き慣れていない靴の場合、体全体のバランスを保って歩行するために上半身にも筋肉疲労が生じ、前腕部や腋窩部において顕著なアンモニア放散フラックスの増加が認められたと考えられる。

しかしながら、歩行に伴い足底部には相当の負荷がかかっていると考えられ、今回の実験で足心におけるアンモニア放散フラックスがほとんど変化しなかったのは予想外であった。足心を捕集部位にしたのは、PFS の構造上の都合によるものであり、直径 3.3 cm の PFS を隙間が出来ないように設置できる部位は足心のみであった。そこで、直径 2.3 cm の簡易なアンモニアインジケータを用いて、足底部におけるアンモニア放散フラックスの詳細分布を調べた。

3.2 足底部におけるアンモニア放散量の分布

運動靴を着用して歩行した前後の母指球、土踏まず、足心部、足刀部および踵におけるアンモニア放散フラックスの測定結果を Fig. 6 a) に示す。試験 (1) と同様に足心では、アンモニア放散フラックスの増加はわずかであったが、踵や土踏まずでは顕著に増加し、母指球では歩行前から比較的高い放散フラックスを示した。Fig. 6 b) は運動靴着用時の足圧分布であり、踵、次いで母指球に高い圧力がかかっていることがわかる。すなわち、足底部にかかる圧力は部位によって異なり、足圧の高い部位ほどアンモニア放散フラックスが高い、または歩行後の変化が大きいことがわかった。また土踏まずは地面から伝わる衝撃を和らげる機能を司ることから、この部位の筋肉にも運動負荷がかかっていると考えられ、アンモニアの放散フラックスに反映されたものと考えられる。

糖尿病はインスリンの作用不足による高血糖を特徴とする代謝異常であり、特有の合併症を引き起こす。足潰瘍は糖尿病における下肢切断の原因の一つであり、足潰瘍のリスク因子として足圧異常が指摘されている [15]。糖尿病患者における下肢切断を予防するには、歩行時の足圧評価と歩行指導が重要と考えられる [16]。しかしながら、足圧の臨床評価に利用できる足圧計は高価であり、また土踏まずのような非接地面は測定対象外となる。本研究により、皮膚からのアンモニア放散量は、足底部にかかる局所的な運動負荷を反映するバイオマーカーとなる可能性があり、今後は足圧と放散量の関係について詳

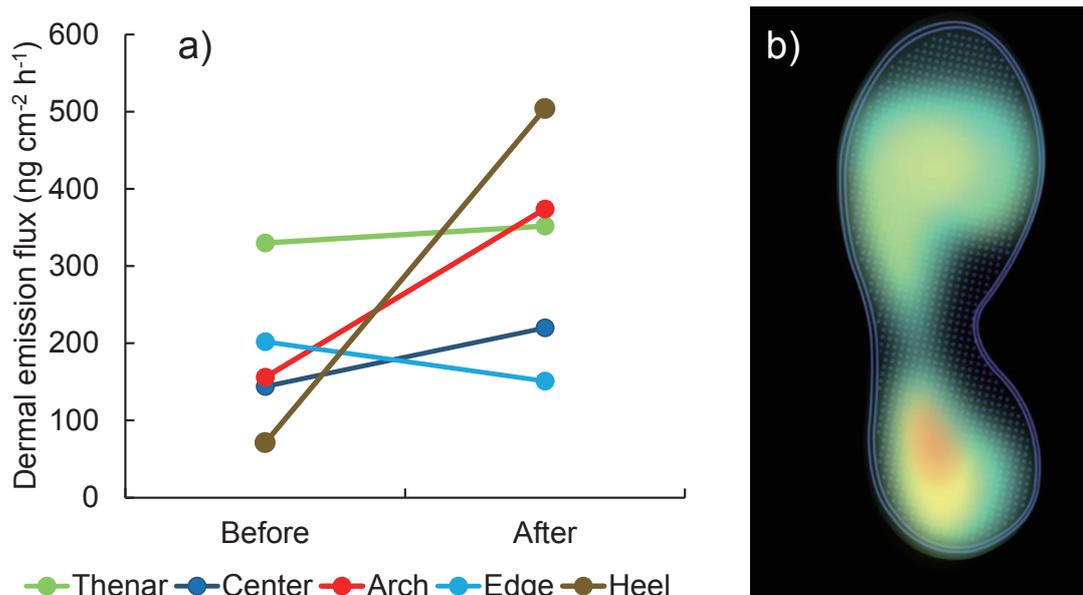


Fig. 6 Dermal emission flux of ammonia measured by the ammonia indicator at thenar, center, arch, edge and heel of the tested healthy female volunteer before and after walking in sneakers (a) and the distribution of plantar pressure when putting on the sneakers (b).

細に検討するとともに、足圧評価に有用な検知方法の開発を目指したい。

4 まとめ

ヒト皮膚から放散されるアンモニアの挙動に及ぼす歩行の影響を明らかにするため、被験者試験を行った結果、以下のことが明らかになった。

- ①歩行に伴うアンモニア放散フラックスの変化は、同一被験者であっても靴の種類によって異なり、足底部（足心）よりも前腕部や腋窩部において起こりやすいことがわかった。
- ②足底部にかかる圧力は部位によって異なり、足圧の高い部位ほどアンモニア放散フラックスが高い、または歩行後の変化が大きいことがわかった。

参考文献

- [1] 関根嘉香, ヒト皮膚から放散する微量生体ガスと臨床環境, 臨床環境医学, **25** (2) (2017) 69–75.
- [2] M. Gallagher, C.J. Wysocki, J.J. Leyden, A.I. Spielman, X. Sun, and G. Preti, *Analyses of volatile organic compounds from human skin*, British J. Dermatol., **159** (2008) 780–791. DOI: 10.1111/j.1365-2133.2008.08748.x
- [3] M. E. T. Willems, M. Todaka, M. Banic, M. D. Cook and Y. Sekine, *Intake of New Zealand Blackcurrant Powder Affects Skin-Borne Volatile Organic Compounds in Middle-Aged and Older Adults*, J. Diet. Suppl., **19** (5) (2021) 603–620. DOI: 10.1080/19390211.2021.1908479
- [4] T. Akutsu, K. Sekiguchi, T. Ohmori, K. Sakurada, *Individual comparisons of the levels of (E)-3-methyl-2-hexenoic acid, an axillary odor-related compound, in Japanese*, Chem Senses, **31** (6) (2006) 557–63. DOI: 10.1093/chemse/bjj060
- [5] M. I. Mitova, C. Cluse, Catherine G. Goujon-Ginglinger, S. Kleinhans, M. Rotach, and M. Tharin, *Human chemical signature: Investigation on the influence of human presence and selected activities on concentrations of airborne constituents*, Environ. Pollut., **257** (2020) 113518. DOI:

10.1016/j.envpol.2019.113518

- [6] 池田馨, 山中俊夫, 竹村明久, 甲谷寿史, 桃井良尚, 相良和伸, 在室者から発生する汚染質の評価手法に関する研究 (その4) 三点比較式臭袋法を用いた体臭の弁別閾における CO₂ 濃度の同定, 平成27年度 (第45回) 空気調和・衛生工学会近畿支部学術研究発表会論文集 (2016).
- [7] 関根嘉香, 木村桂大, 梅澤和夫, 皮膚ガス測定は何に役立つか?, 空気清浄, **48** (6) (2017) 410-417.
- [8] K. Nose, T. Mizuno, N. Yamane, T. Kondo, H. Ohtani, S. Araki, and T. Tsuda, *Identification of ammonia in gas emanated from human skin and its correlation with that in blood*, Anal. Sci., **21** (2005) 1471-1474. DOI: 10.2116/analsci.21.1471
- [9] S. Furukawa, Y. Sekine, K. Kimura, K. Umezawa, S. Asai, and H. Miyachi, *Simultaneous and multi-point measurement of ammonia emanating from human skin surface for the estimation of whole-body dermal emission rate*, J. Chromatogr. B, **1053** (2017) 60-64. DOI: 10.1016/j.jchromb.2017.03.034
- [10] 関根嘉香, スポーツとアンモニア臭, 高砂香料時報 **184** (2019) 21-25.
- [11] 渡辺明治, 佐伯武頼編, “医科アンモニア学”, メディカルレビュー, pp.92-93 (1995).
- [12] S. Ikeda, S. Asai, K. Umezawa, H. Miyachi, A. Nakamura, Y. Kaifuku, and Y. Sekine, *Development of a wristband-type wearable device for the colorimetric detection of ammonia emanating from the human skin surface*, Results in Chem., **4** (2022), 100502. DOI: 10.1016/j.rechem.2022.100
- [13] 池田四郎, 関根嘉香, 梅澤和夫, 浅井さとみ, 白岩大, 高梨昇, 中村亜衣, 海福雄一郎, ヒト皮膚から放散するアンモニアを利用した交感神経指標の開発, 産業衛生学会誌, **60** (2018), 543.
- [14] 関根嘉香, 古川翔太, 二階堂直樹, 精神的ストレスがヒト皮膚から放散するアンモニアに及ぼす影響, クリーンテクノロジー, **27** (11) (2017), 47-50.
- [15] 日本糖尿病学会編著, “糖尿病診断ガイドライン”, 南江堂 (2016).
- [16] 吉田耕治, 國安勝司, 松本晋輔, 糖尿病患者の足底圧の再現と歩行様式別の歩行指導の検討, 川崎医療福祉学会誌, **29** (2019), 75-80.

編集委員長	CHIEF EDITOR
利根川 昭	Akira TONEGAWA
編集委員	EDITORS
桐木 紳	Shin KIRIKI
松井 泰子	Yasuko MATSUI
河内 明子	Akiko KAWACHI
伊藤 建	Takeru ITO
遠藤 雅守	Masamori ENDO
志摩 亜希子	Akiko SHIMA
酒井 利訓	Toshinori SAKAI
幹事	SECRETARY
関根 嘉香	Yoshika SEKINE

Proceedings of the School of Science of Tokai University

第 58 卷

2023 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
