

- [37] Hara, -Yasutaka, On the stable derivation algebra associated with some braid groups, *Israel J. Math.*, 80 (1992), 135-153.
- [38] Hara, -Yasutaka, Braids, Galois groups, and some arithmetic functions, *Collection : Proceedings of the International Congress of Mathematicians, Vol. I, II (Kyoto, 1990)*, 99-120, *Math. Soc. Japan, Tokyo*, 1991.
- [39] Hara, -Yasutaka, On the embedding of  $\text{Gal}(\bar{\mathbb{Q}}/\mathbb{Q})$  into  $\widehat{\text{GT}}$ , With an appendix : the action of the absolute Galois group on the moduli space of spheres with four marked points by Michel Emisalem and Pierre Lochak, *Collection : The Grothendieck theory of dessins d'enfants (Luminy, 1993)*, 289-321, *Cambridge Univ. Press, Cambridge*, 1994.
- [40] Hara, -Yasutaka, Horizontal divisors on arithmetic surfaces associated with Belyi uniformizations, *Collection : The Grothendieck theory of dessins d'enfants (Luminy, 1993)*, 245-254, *Cambridge Univ. Press, Cambridge*, 1994.
- [41] Hara, -Yasutaka, Matsumoto, -Makoto, On Galois actions on profinite completions of braid groups, *Collection : Recent developments in the inverse Galois problem (Seattle, WA, 1993)*, 173-200, *Contemp. Math.*, 186, *Amer. Math. Soc., Providence, RI*, 1995.
- [42] Hara, -Yasutaka, Nakamura, -Hiroaki, Some illustrative examples for an abelian geometry in high dimensions, *Geometric Galois actions, 1*, 127-138, *London Math. Soc. Lecture Note Ser.*, 212, *Cambridge Univ. Press, Cambridge*, 1997.
- [43] Hara, -Yasutaka, Nakamura, -Hiroaki, On deformation of maximally degenerate stable marked curves and Odas' problem, *J. Reine Angew. Math.*, 487 (1997), 125-151.

## 工学博士伊勢典夫氏の「均一分散系の 微視的構造に関する研究」に対する授 賞審査要旨

高分子化学の体系は七〇年を経て現在の形に集大成されてきたが、その主流は中性高分子物質の研究に置かれていた。これに比し核酸や多くのたんぱく質などの属するイオン性高分子物質の研究は、一九五〇—六〇年代には不十分であった。この様な状況のもとに伊勢典夫氏はイオン性高分子溶液の基礎的研究を開始し、その平均活量を初めて（一九六三年）実測した。その結果、溶質高分子イオンが溶液中において意外にも、規則的に分布していることを知り、X線小角散乱(SAXS)実験を行い、一九七九年以降規則構造に対応する単一の回折ピークを検出し、これより高分子イオン間の Bragg 距離 ( $2D_{\text{exp}}$ ) を決定し、それが濃度から期待される平均距離 ( $2D_0$ ) より小さいことを見出している。これは巨視的には均一な溶液中にも局所的には、規則構造と、不規則的に運動する領域とが共存する「二状態構造」があることを示している。他方この種の分散系に対してはほぼ五〇年前に提案された Derjaguin-Landau-Verwey-

Overbeek (DLVO) 理論が成立するとされ、高分子イオン間には主として静電的斥力が作用すると考えられていた。このことはコロイド分野の専門書をはじめ、高等学校化学課程の教科書でも広く紹介されている。比較的濃厚な系の実験結果はこの DLVO 理論によっても定性的には理解できたのであるが、実験技術の発展にともなって、希薄分散系の研究が可能となり、伊勢氏は希薄系においてこの理論に合わない実験結果、すなわち「二状態構造」を見出したわけである。この構造を確認するため、光学顕微鏡法により目視可能な種々のイオン性コロイド粒子の分散系をも研究し、digital video 画像法と組み合わせて観察を行い、嚴重に精製した条件下、低粒子濃度領域において二状態構造の存在 (図1、2) を確認した (一九八三年)。この観察は一九九六年になってようやく Grier 氏により再確認された。また顕微鏡写真から直接  $2D_{exp}$  を求め、 $2D_0$  より小さいことも確認され、上述のイオン性高分子に関する結果が裏付けられた。また粒子の軌跡から、均一溶液であるにも拘らず少なくとも二つの拡散モードが存在することを見出し、広く論争されていた動的光散乱法のデータの解釈にも新たな傍証を与えた。さらに共焦点レーザースキャン顕微鏡 (CLSM) を活用し、微視的不均一構造の極端なケースとして、粒子の欠落した voids の存在 (図3) をも発見した (一九八八年)。この結果は Rao 教授らにより確認され

た (一九八九年)。特筆すべきは、voids が分散系の内部全体にも安定に存在し、かつ巨大 ( $50 \times 50 \times 200 \mu\text{m}^3$  の例もある。) であることであり、最近発刊された当該分野の教科書 (例えば、R. Fitch 著「Polymer Colloids」, Academic Press, 1997) には、voids の存在により DLVO 理論が誤りであり、粒子間引力の存在 (Langmuir-Ise-Sogami 理論) が実験的に証明されたと紹介されている。また伊勢氏は共同研究を主宰し、本邦で最初の X 線超小角散乱 (USAXS) 装置の試作に成功し、従来の SAXS では検討できなかった巨大な構造の解析をも可能にした。伊勢氏は本 USAXS 法によりコロイド粒子の形成する単結晶から二三次にも及ぶ散乱ピークの観測に成功し、この散乱結果の精密な解析により  $2D_{exp} \ll 2D_0$  をも再確認した。また Monte-Carlo シミュレーションにより、粒子間に引力を考慮することによってのみ voids 構造が再現できること、つまり DLVO 理論が希薄溶液においては成立しないことを改めて示した。なお伊勢氏の主張する長距離引力の存在は、曾我見により (一九八四年) Poisson-Boltzmann 式を用いて、また液体論の基礎に立脚した一般的な理論的考察によっても議論された (Wasan、一九九六年)。

このような長距離引力は、相互作用を及ぼしあう二つの要素からなる系 (例えば、イオン系) に固有の普遍的なものと考えられる。

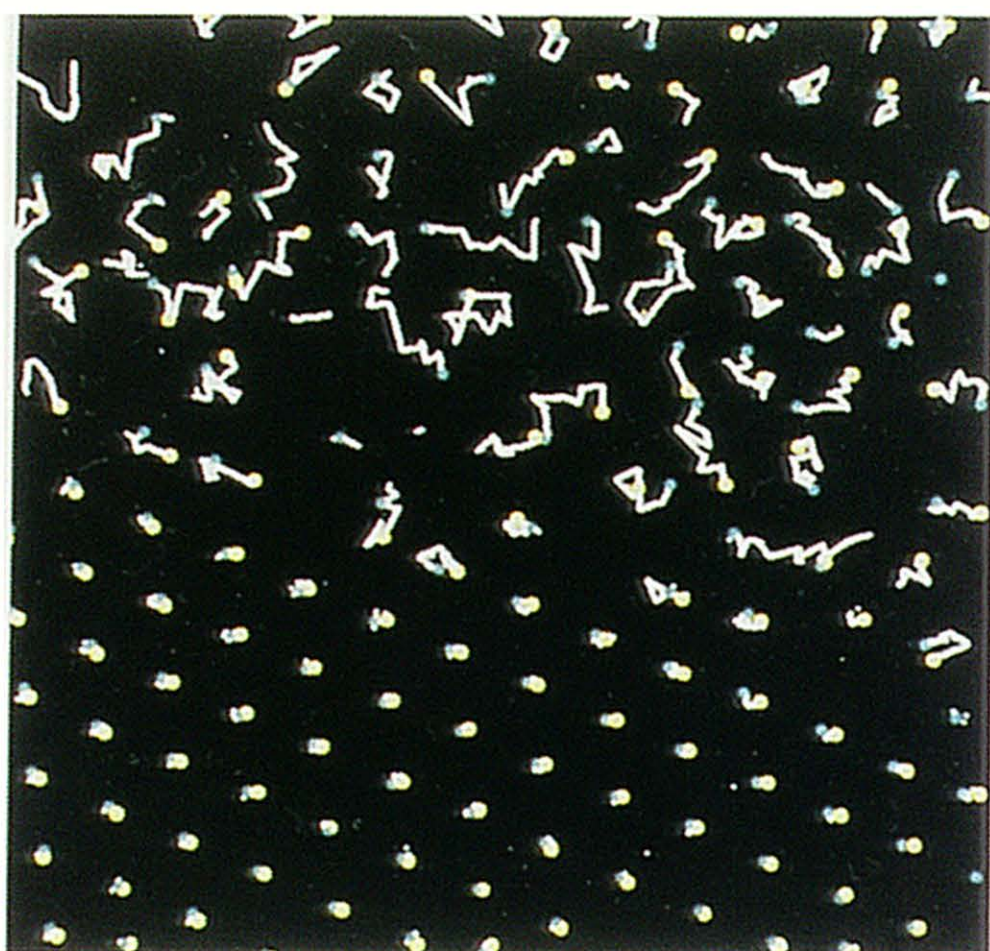


図2 二状態構造中の粒子の軌跡。video 画像法により、11/15秒間の粒子の中心位置を決定し、一画面に再現し直線で結び軌跡が得られた。緑と黄は時刻=0 および11/15秒を示す。下半分は構造内粒子 ( $2D_{\text{exp}}$ : 約 $1\mu\text{m}$ ) で格子点近傍での振動運動が観察される。上半分は Brown 運動を示す自由粒子であり、その運動は Einstein の理論をほぼ満足する。自由粒子の軌跡には緑、黄色の双方もしくは一方を欠く場合が見られるが、これは粒子の焦点面 (写真画面) 外の運動による。

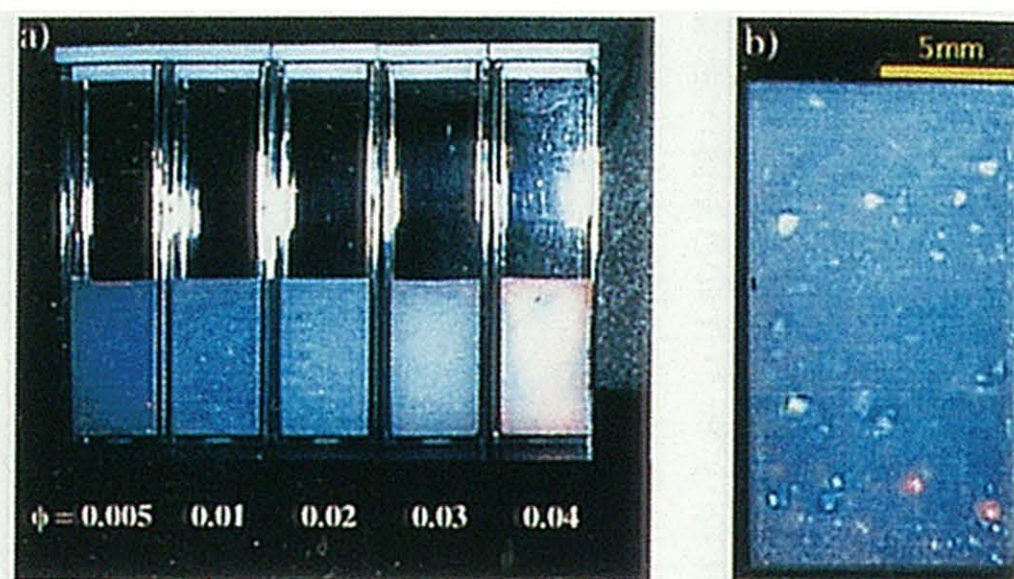


図1 コロイド状シリカ粒子分散系の構造形成に伴う iridescence 現象。粒子濃度 (体積分率  $\phi$ ) が0.04では、分散液ほぼ全体に規則構造が発達し、この構造に可視光が照射されると図に示すように、iridescence (この角度では赤) が観測される。濃度が低下すると、例えば  $\phi=0.01$  では、拡大図 (b) に見られるように、小さな規則構造が系中に浮遊する。入射光と規則構造との相対的な角度より色調は変化する。

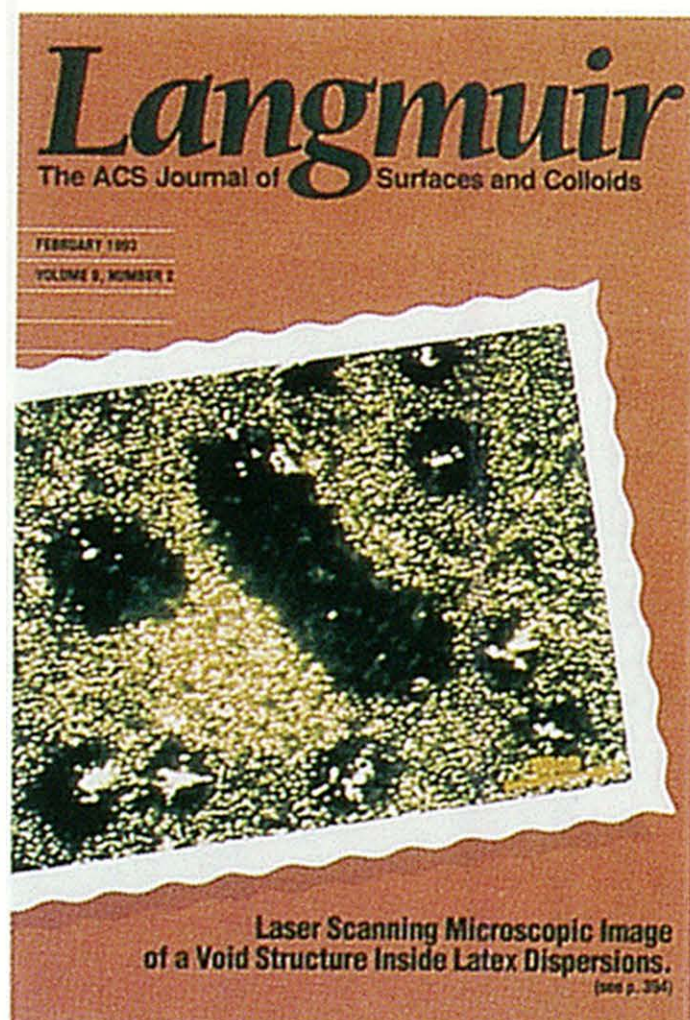


図3 ラテックス均一分散系における voids 構造の CLS M写真。粒子濃度: 0.02、分散媒: 粒子と媒体の密度を一致させるため  $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$  混合系。黄色の円はラテックス粒子 (粒径:  $0.96\mu\text{m}$ ) で、黒い部分が voids である。中央部の円筒状の void は幅約 $50\mu\text{m}$ 、長さ約 $150\mu\text{m}$ である。(N. Ise et al. *Langmuir*, 9, 394 (1993) 掲載誌の表紙より転載)

このことはイオン結晶や水素結合との類似性によって定性的に理解できよう。伊勢氏が初めて発見したこの微視的不均一構造は、他の凝縮系全般の構造について従来から広く受け入れられていた伝統的解釈の一部に、修正の必要のあることを示す重要な事実である。

伊勢氏は以上の業績により、国際会議において Plenary および Keynote 講演（一九七七年以降九回）、その他三五回の Invited 講演を行い、また昭和六一年度日本化学会賞を授与されている。

## 著書

1. 『高分子化学序論』、岡村誠三、中島章夫、小野木重治、河合弘勉、西島安則、東村敏延、伊勢典夫共著、一九七〇年、化学同人
  2. 『機能性高分子』、伊勢典夫、田伏岩夫共編、分担執筆、一九八〇年、岩波書店
  3. 英語版：“An Introduction to Speciality Polymers”, Norio Ise & Iwao Tabushi, 1983, Cambridge University Press.
  3. “Ordering and Organization in Ionic Solutions”, Norio Ise & Ikuro Sogami 共編、分担執筆、1988, World Scientific, Singapore.
  4. 『新高分子化学序論』、伊勢典夫、今西幸男、川端季雄、砂本順三、東村敏延、山川裕巳、山本雅英共著、一九九五年、化学同人
- 訳書
1. 『酵素と触媒のはたらき』、伊勢典夫、広原日出男共訳、(“Catalysis and Enzyme Action”, Myron Bender & Lewis J Brubacher, 1973, McGraw-Hill) 一九七五年、化学同人

2. “自然と遊戯”、寺本英、伊勢典夫、岩橋保、西尾英之助、柘弓敏共訳 (“Das Spiel. Naturgesetze steuern den Zufall”, Manfred Eigen & Rulhid Winkler, 1975, R. Piper & Co. Verlag, Muenchen) 一九八一年、東京化学同人
3. “Wasan: Japanese Mathematics”、伊勢典夫訳（小倉金之助著）日本の数学、一九四〇年、岩波書店、1993, Kodansha, Tokyo.

## 主要論文リスト

- (A) 平均活量係数の測定
  1. Mean Activity Coefficient of Polyelectrolytes I. Measurements of Sodium Polyacrylates, N. Ise and T. Okubo, *J. Phys. Chem.* 69, 4102 (1965).
  2. Mean Activity Coefficient of Polyelectrolytes II. Measurements of Sodium Salts of Polyvinyl Alcohols Acetalized with Glyoxylic Acid, N. Ise and T. Okubo, *J. Phys. Chem.* 70, 1930 (1966).
- (B) X線小角散乱法によるイオン性高分子化合物の溶液構造の研究
  3. Ordered Structure in Dilute Solutions of Ionic Biopolymers I. Preliminary Small-Angle X-ray Scattering Study of Aqueous Solutions of Sodium Polyacrylate. N. Ise, T. Okubo, Y. Hiragi, H. Kawai, T. Hashimoto, M. Fujimura, A. Nakajima, and H. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 5836 (1979).
  4. Ordered Distribution of Electrically Charged Solutes in Dilute Solutions, N. Ise and T. Okubo, *Acc. Chem. Res.* 13, 303 (1980).
  5. Ordered Structure in Dilute Solutions of Ionic Biopolymers. 2. Small-Angle X-ray Scattering Study of Sodium Polyacrylate Solution. N. Ise, T. Okubo, K. Yamamoto, H. Kawai, T. Hashimoto, M. Fujimura, and Y. Hiragi, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 901 (1980).

6. "Ordered" Structure in Colloidal Silica Particle Suspensions as Studied by Small-Angle X-ray Scattering. H. Matsuoka, H. Murai, and N. Ise, *Phys. Rev. B* 37, 1368 (1988).
7. Control of Crystallization of Ionic Silica Particles in Aqueous Dispersions by Sodium Hydroxide. J. Yamanaka, T. Koga, N. Ise, and T. Hashimoto, *Phys. Rev. E* 53, R4314 (1996).
  - ㉑ 米素懸濁液系中のデジタルビデオ画像法によるコロイド粒子の配列の観察
8. Ordered Structure in Dilute Solutions of Highly Charged Polymer Lattices as Studied by Microscopy. I. Interparticle Distance as a Function of Latex Concentration. N. Ise, T. Okubo, M. Sugimura, K. Ito, and H. J. Nolte, *J. Chem. Phys.* 78, 536 (1983).
9. "Ordered" Structure in Dilute Suspensions of Charged Polymer Lattices as Observed in the Vertical Planes and in Mixtures of Heavy and Light Waters. K. Ito, H. Nakamura, and N. Ise, *J. Chem. Phys.* 85, 6136 (1986).
10. On the Dynamic Character of "Ordered" Structure in Polymer Latex Suspensions. K. Ito, H. Nakamura H. Yoshida, and N. Ise, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 6955 (1988).
  - ㉒ コロイド溶液中の動的な秩序構造の観察
11. Two-Dimensional Fourier Analysis of Colloid Crystals in Dilute Suspensions. I. K. Ito and N. Ise, *J. Chem. Phys.* 86, 6502 (1987).
12. Two-Dimensional Fourier Analysis and Quasielastic Light-Scattering Measurements of Colloid Crystals. K. Ito, H. Okumura, H. Yoshida, Y. Ueno, and N. Ise, *Phys. Rev. B* 38, 10852 (1988).
13. Microscopic Observation and Quasielastic Light-Scattering Measurements of Colloid Crystals. Determination of the Radial Distribution Function and Structure Factor for the Two-State Structure. H. Yoshida, K. Ito, and N. Ise, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 592 (1990).
14. Growth of Local Structure in Colloidal Suspensions. K. Ito, H. Okumura, H. Yoshida, and N. Ise, *Phys. Rev. B* 41, 5403 (1990).
  - ㉓ Confocal Laser Scanning 顕微鏡によるコロイドの不均質性構造の voids の観察
15. Localized Ordered Structure in Polymer Latex Suspensions as Studied by a Confocal Laser Scanning Microscope. H. Yoshida, K. Ito, and N. Ise, *Phys. Rev. B* 44, 435 (1991).
16. Study of the Internal Structure of Latex Dispersions by Laser Scanning Microscope: Confirmation of Void Structures. K. Ito, H. Yoshida, and N. Ise, *Chem. Lett.* 2081 (1992).
17. Void Structure in Colloidal Dispersions. K. Ito, H. Yoshida, and N. Ise, *Science* 263, 66 (1994).
18. Void Structure and Vapor-Liquid Condensation in Dilute Deionized Colloidal Dispersions. H. Yoshida, N. Ise, and T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.* 103, 10146 (1995)
19. Novel Crystallization Process in Dilute Ionic Colloids. H. Yoshida, J. Yamanaka, T. Koga, N. Ise, and T. Hashimoto, *Langmuir* 14, 569 (1998).
  - ㉔ 一次元棒状の二次元線対称小角散乱装置を用いたコロイド懸濁液の解析
20. Ultra-Small-Angle X-ray-Scattering Study: Preliminary Experiments in Colloidal Suspensions. H. Matsuoka, K. Kakigami, N. Ise, Y. Kobayashi, Y. Mochitani, T. Kikuchi, and T. Kato, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 88, 6618 (1991).

21. Ultra-Small-Angle X-ray Scattering Study of the Structure of Colloidal Dispersions. H. Matsuoka, K. Kakigami, and N. Ise, *Proc. Japan Acad. B* 67, 170 (1991).
22. Structural Study of Silica Particle Dispersions by Ultra-Small-Angle X-ray Scattering. T. Konishi, N. Ise, H. Matsuoka, H. Yamaoka, I. S. Sogami, and T. Yoshiyama, *Phys. Rev. B* 51, 3914 (1995).
23. Ultra-Small-Angle X-ray Scattering Profile of Colloidal Silica Crystal of a 4-fold Symmetry. T. Konishi and N. Ise, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 8422 (1995).
24. Construction of a Two-Dimensional Ultra-Small-Angle X-ray Scattering Apparatus. T. Konishi, E. Yamahara, T. Furuta, and N. Ise, *J. Appl. Cryst.* 30, 854 (1997).
25. Orientation and Lattice Structure of Microcrystals of Colloidal Silica Particles in Dispersions Observed by Ultra-Small-Angle X-ray Scattering. T. Konishi and N. Ise, *Langmuir* 13, 5007 (1997).
26. A Single Crystal of Colloidal Silica Particles in a Dilute Aqueous Dispersion as Studied by a Two-Dimensional Ultra-Small-Angle X-ray Scattering. T. Konishi and N. Ise, *Phys. Rev. B* 57, 2655 (1998).
27. Monte-Carlo の 用 いた 均 質 系 の 相 転 移 挙 動  
Homogeneous to Inhomogeneous Transition in Charged Colloids. B. V. R. Tala and N. Ise, *Phys. Rev. B* 54, 6050 (1996).
28. Amorphous Clustering in Highly Charged Dilute Poly (chloro-styrene-sulfonate) Colloids. B. V. R. Tala, E. Yamahara, P. V. Rajamani, and N. Ise, *Phys. Rev. Lett.* 78, 2660 (1997).
29. On the Electrostatic Interaction in Macroionic Solutions. I. Sogami and N. Ise, *J. Chem. Phys.* 81, 6320 (1984).
30. Ordering of Ionic Solutes in Dilute Solutions through Attraction of Similarly Charged Solutes—A Change of Paradigm in Colloid and Polymer Chemistry. N. Ise, *Angew. Chem. Int. Ed.* 25, 323 (1986).
31. Inhomogeneity of Solute Distribution in Ionic Systems. N. Ise, H. Matsuoka, K. Ito, and H. Yoshida, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 90, 153 (1990).
32. Paradoxes of the Repulsion-Only Assumption. N. Ise and H. Yoshida, *Acc. Chem. Res.* 29, 3 (1996).

〒505 8565 奈良県橿原市