

30. ポリマーネットワークのスケーリング理論

東北大教養 大野 かおる、 Mainz 大 Kurt Binder

良溶媒中の線形ポリマーの理論は de Gennes [1] と des Cloizeaux [2] によって見出されたポリマー統計と  $n$  成分スピン系の  $n \rightarrow 0$  極限の臨界現象の間にあるアナロジーによって成功をおさめてきた。ポリマーが枝分かれしたり、互いに連結したりして構成されるネットワークの場合のより複雑な統計も古くから関心を持たれ続けた問題である [3]。ポリマーゲル [1] は図1に示したような複雑にからみあったフレキシブルなポリマーの巨大なネットワークであるが、そのような巨大な枝分かれポリマーの統計は格子アニマルやパーコレーションの理論に関係していることが知られている [4]。希薄溶液の極限ではこの問題は良溶媒中に一個だけ独立にポリマーネットワークが存在している状況にいきつく。この場合に一つの特定されたトポロジーを持つポリマーネットワークに着目しよう。環形ポリマーは最も良く知られている簡単な例であるが、これは線形ポリマーとはかなり異なる統計的性質を持つ [2]。より複雑な星形ポリマー (図2) とか 櫛形ポリマー (図3) なども、そのような巨大分子の化学合成の実験的発展 [5] にともなって最近になって研究されてきている [6-9]。

本研究 [10] では冒頭に述べた de Gennes 等 [1-2] によるスピンアナロジーを一般のポリマーネットワークの場合に拡張し、さらに一歩進んでポリマーネットワークのスケーリング理論を導く。

我々がスピン系と呼んでいるのは、古典的な  $n$  ベクトルモデルのことで、そのハミルトニアンは格子点上の最隣接対  $ij$  のスピン内積の和

$$\mathcal{H} = -JH \quad H = \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1)$$

で与えられる。各格子点上のスピンは  $n$  成分ベクトル  $\mathbf{S}_i = (S_i^{(1)}, S_i^{(2)}, \dots, S_i^{(n)})$  で、一定の長さ  $|\mathbf{S}_i|^2 = \sqrt{n}$  を持つ。このハミルトニアンは  $n=1, 2, 3$  のとき、それぞれ、Ising モデル、Planar モデル、古典 Heisenberg モデルを表すが、以下では  $n \rightarrow 0$  の極限のみを考える。

長さ  $l_i$ ,  $i=1, 2, \dots, f$  の  $f$  本の線形ポリマーから出来ているポリマーネットワークを考えよう。これら線形ポリマーの端は互いに結び合っているか或いはダングリング端になっていて、その結合の仕方がポリマーネットワークの一つのトポロジー  $\mathcal{G}$  を与える。あるトポロジー  $\mathcal{G}$  を保ちながら自由に動くポリマーネットワークの場合、最も興味ある統計的な量の一つは可能な配置の総数  $N_{\mathcal{G}}(l_1, l_2, \dots, l_f)$  である。各々の長さ  $l_1, l_2, \dots, l_f$  は皆同じオーダーで十分大きくなると、 $l_1 + l_2 + \dots + l_f = L$  と置いて、この量は漸近的に

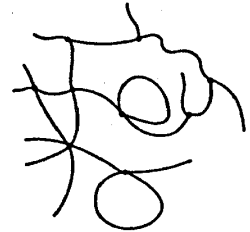


図1 ポリマーゲル

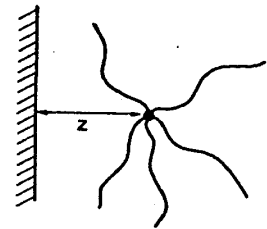


図2 星形ポリマー

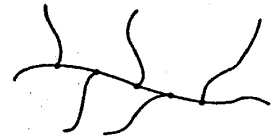


図3 櫛形ポリマー

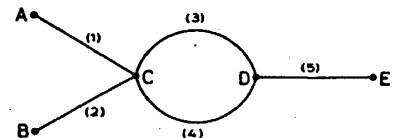


図4 ネットワーク例

$$N_g(l_1, l_2, \dots, l_f) \sim (l_1 + l_2 + \dots + l_f)^{\gamma_g - 1} \mu^{l_1 + l_2 + \dots + l_f} \quad (2)$$

のように振舞う。ここで $\mu$ はトポロジー $G$ に関係せず、溶媒やポリマーの微視的性質で決まる有効配位数(effective coordination number)と呼ばれる数で、スピナナロジーでは臨界点を $K$ 。として $\mu = 1/K$ 。で与えられる。一方、指数 $\gamma_g$ は系の微視的詳細に依存しないユニバーサルな量である。しかし逆にトポロジー $G$ に依存して異なる値を持つ。ネットワークの結合点もしくは端点のいくつかは表面に吸着している場合はどうなるだろうか。やはり、その場合の配置数の振舞も(2)式に従うのだけれども、容易に想像されるように指数の値は吸着のない場合から変化する。統計的に興味のあるもう一つの量は、ポリマーネットワークの端点間の距離 $r$ の分布関数 $P_g(r)$ である。この関数は線形ポリマーの場合と同様のスケーリング形

$$P_g(r) = \frac{1}{r^d} \phi_g(rL^{-\nu}) \quad (3)$$

を持つ。ここで $\nu$ はトポロジー $G$ にも依存しないユニバーサルな臨界指数であり、つまり、線状ポリマーの臨界指数 $\nu$ ( $d=2$ で $\nu=3/4$ ,  $d=3$ で $\nu=0.59$ )と同一のものである。

スピナナロジーを用いて配置の総数 $N_g(l_1, l_2, \dots, l_f)$ を評価する事をまず考えよう。一般に $g$ 本のポリマーが枝分かれしている点を $g$ 次の官能基と呼ぶ。ある点から線形ポリマーが出発している $g$ 個の互いに隣接した点 $P_1, P_2, \dots, P_g$ から出来ており、点 $P$ が格子点上を自由に動き回る際、官能基の形は変化しないと仮定するのがよい。つまり $P$ が動くとき $P_1, P_2, \dots, P_g$ の点 $P$ に対する相対位置はいつも同じであると仮定する。そして、この $g$ 次の官能基に $g$ 次の Composite 演算子

$$\Psi_g^{(m_1, m_2, \dots, m_g)} = \sum_P S_{P_1}^{(m_1)} S_{P_2}^{(m_2)} \dots S_{P_g}^{(m_g)} \quad (4)$$

を対応づけておく。ダングリング端にも1次の Composite 演算子

$$\Psi_1^{(m)} = \sum_P S_P^{(m)} \quad (5)$$

を対応づける。すると、スピナナロジーの帰結として、ポリマーネットワークの配置数の母関数(あるいはラプラス変換)

$$\chi_g(K) = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} \dots \sum_{l_f=0}^{\infty} N_g(l_1, l_2, \dots, l_f) K^{l_1 + l_2 + \dots + l_f} \quad (6)$$

は各々の官能基の Composite 演算子の積のアンサンブル平均(非線形帯磁率)に等しい:

$$\chi_g(K) = \frac{1}{N_x} \left\langle \prod_g [\Psi_g^{(\dots)} \Psi_g^{(\dots)} \dots \Psi_g^{(\dots)}] \right\rangle, \quad (7)$$

ここで $N$ は全格子点数である。また、第 $i$ 番目の線形ポリマーの両端のスピンは第 $i$ 成分が対応し、(7)式の、 $\langle \rangle$ 内には必ず2個ずつペアで各成分のスピンが現れることにも注意しておく。例えば図4に示されるネットワークでは(7)式は

$$\frac{1}{N_x} \langle \Psi_1^{(1)} \Psi_1^{(2)} \Psi_1^{(5)} \Psi_3^{(3,4,5)} \Psi_4^{(1,2,3,4)} \rangle \quad (8)$$

となる。我々は高温展開の方法を用いてこの等価性を厳密に証明し、さらに(2)、(3)式の性質を導くことが出来ることを示した。

現象論的なスケーリング理論を開発するために、Composite 場との相互作用

$$\mathcal{H}_{cf} = \sum_{m=1}^n h_1^{(m)} \Psi_1^{(m)} + \sum_{m=1}^n \sum_{\ell=1}^n h_2^{(m,\ell)} \Psi_2^{(m,\ell)} + \sum_{m=1}^n \sum_{\ell=1}^n \sum_{k=1}^n h_3^{(m,\ell,k)} \Psi_3^{(m,\ell,k)} + \dots \quad (9)$$

を含む形に n ベクトルモデルを拡張しよう：

$$\frac{\mathcal{H}}{k_B T} = -KH - \mathcal{H}_{cf}. \quad (10)$$

すると非線形帯磁率  $\chi_g(K)$  は、このハミルトニアン系の自由エネルギー

$$F = -k_B T \log [\text{Tr} e^{-\mathcal{H}/k_B T}] \quad (11)$$

を Composite 場  $h_g(\dots)$  について適当に微分した後、全ての場を 0 と置くことで得られる：

$$\chi_g(K) = -\frac{1}{N_x} \left[ \prod_g \frac{\partial}{\partial h_g^{(\dots)}} \frac{\partial}{\partial h_g^{(\dots)}} \dots \frac{\partial}{\partial h_g^{(\dots)}} \right] F \Big|_{h=0}. \quad (12)$$

例えば図4に示されるネットワークの場合、(8)式が

$$-\frac{1}{N_x} \left[ \frac{\partial}{\partial h_1^{(1)}} \frac{\partial}{\partial h_1^{(2)}} \frac{\partial}{\partial h_1^{(5)}} \frac{\partial}{\partial h_3^{(3,4,5)}} \frac{\partial}{\partial h_4^{(1,2,3,4)}} \right] F \Big|_{h=0} \quad (13)$$

と同じであることを見るのはたやすい。

いま、g 次の Composite 場  $h_g(\dots)$  がその成分に依存せず、還元温度  $t \sim K_c - K$  によって  $t^\alpha$  のようにスケールすると仮定するのは自然であろう。そこで、ハミルトニアン(10)で記述される系の自由エネルギーは臨界温度近傍かつ非常に小さい Composite 場の値に対して

$$F_b = t^{2-\alpha} \Phi_b \left( \frac{h_1}{t^{d_1}}, \frac{h_2}{t^{d_2}}, \dots \right) \quad (14)$$

のようなスケーリング形を持つと仮定する。ここで  $\alpha$  は比熱指数で、スーパースケーリング  $\alpha = 2 - \nu d$  で与えられる。Composite 場に関するこのスケーリングの仮定はもつともらしいものであるが、一般に多点相関関数は乗数的にくりこみ可能ではなく、くりこみの後しばしば同じかもしくはより低い正準次元を持つ別の関数と混ざり合うことが知られている [11]。これは、「ネットワーク  $\mathcal{G}$  を作っているポリマーの全長  $L$  を一定にした時の配置の総数のなかには、そのネットワーク  $\mathcal{G}$  を作りあげている何本かの線形ポリマーの長さを 0 に縮めることによって生まれるより簡単なネットワークも含まれる」という事実に関係している。ネットワークを作る全ての線形ポリマーの長さが同じである配置のみを議論する時は、我々はそのような付加項を無視してトポロジー  $\mathcal{G}$  に直接関係した特異性部分(エッセンシャルパート)のみを議論しなければならない。我々のスケーリング形(14)は、このエッセンシャルパートの特異性について成り立つものと考えべきものである。(2)式で導入された臨界指数  $\gamma_g$  が、非線形帯磁率のエッセンシャルパートの振舞い  $\chi_g(K) \sim t^{-\gamma_g}$  で定義された臨界指数  $\hat{\gamma}_g$  と  $\gamma_g = \hat{\gamma}_g + 1 - f$  の関係で結ばれていることは(6)式の逆ラプラス変換を(2)式と比較すれば容易にわかる。そこで(14)式のスケーリング形を(12)式に代入すれば、結局、

$$\gamma_g = \alpha - 1 - f + \sum_{g=1}^{\infty} n_g \Delta_g \quad (15)$$

が得られる。ここで  $n_g$  はネットワーク中の g 次の官能基の数である。f 本の腕を持つ星形ポリマー(図2)の臨界指数を  $\gamma(f)$  とすると、 $n_1 = f$ ,  $n_f = 1$  で他は 0 になるので、(15)式より

$$\gamma(f) = \alpha - 1 + \frac{f}{2}(\gamma - \alpha) + \Delta_f \quad (16)$$

が得られる。(15)、(16)式を併用すると、任意のネットワークの臨界指数 $\gamma_c$ は線形ポリマーの臨界指数( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\nu$ 等)と星形ポリマーの臨界指数 $\gamma_s(f)$ の線形結合で表されると言い換えることが出来る。

このスケーリング理論は官能基のいくつかが表面に吸着している場合にも容易に拡張することが出来、その場合には中心の $f$ 次の官能基が表面吸着した星形ポリマーの臨界指数 $\gamma_s(f)$ も基本的な量となる。簡単ないくつかのネットワークの臨界指数 $\gamma_c$ をスケーリング理論を用いて表した結果を図5に示した。以上のスケーリング理論の結果は Conformal 不変性による2次元厳密解とコンシステントである[12]。

我々はさらに、表面吸着のある場合と共に、星形ポリマーの臨界指数を $\varepsilon (= 4 - d)$ 展開の方法で計算した( $\gamma(f)$ の $O(\varepsilon)$ までは文献8で既に得られている)。 $\varepsilon$ 展開は、星形ポリマーの腕の数 $f$ が大きくなる時には、より高次の係数に $f$ のより高次の冪が現れるので注意しなければならないが、少なくともスケーリング理論の検証にはたいへん有効であろう。詳しい議論は我々の論文[10]を見ていただくことにして省略するが、我々の結果は


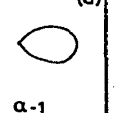
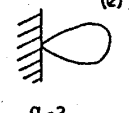
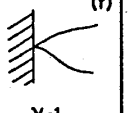
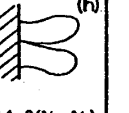
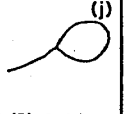
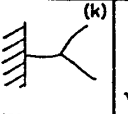
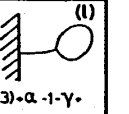
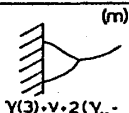
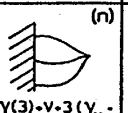
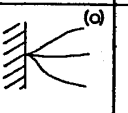
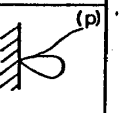
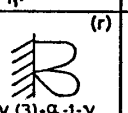
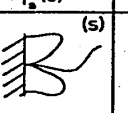
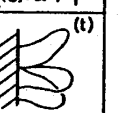
(a)  $\gamma$	(b)  $\gamma_1$	(c)  $\gamma_2$	(d)  $\alpha - 1$
(e)  $\alpha - 2$	(f)  $\gamma - 1$	(g)  $\gamma - 1 - \gamma_2 - \gamma_1$	(h)  $\gamma - 1 - 2(\gamma_2 - \gamma_1)$
(i)  $\gamma(3)$	(j)  $\gamma(3) - \alpha - 1 - \gamma$	(k)  $\gamma(3) - \nu - \gamma_2 - \gamma_1$	(l)  $\gamma(3) - \alpha - 1 - \gamma - \nu - \gamma_2 - \gamma_1$
(m)  $\gamma(3) - \nu - 2(\gamma_2 - \gamma_1)$	(n)  $\gamma(3) - \nu - 3(\gamma_2 - \gamma_1)$	(o)  $\gamma_2(3)$	(p)  $\gamma_2(3) - \alpha - 1 - \gamma$
(q)  $\gamma_2(3) - \gamma_2 - \gamma_1$	(r)  $\gamma_2(3) - \alpha - 1 - \gamma - \nu - \gamma_2 - \gamma_1$	(s)  $\gamma_2(3) - 2(\gamma_2 - \gamma_1)$	(t)  $\gamma_2(3) - 3(\gamma_2 - \gamma_1)$

図5 簡単なネットワークでのスケーリング理論の与える $\gamma_c$

$$\gamma(f) = 1 + (\gamma - 1) \left[ f - \frac{f(f-1)}{2} \right] + f(f-1)(f-2)A(f) \quad (17a)$$

$$\gamma_s(f) = 1 + (\gamma_1 - 1)f - (\gamma_2 + \nu) \frac{f(f-1)}{2} + f(f-1)(f-2)B(f) \quad (17b)$$

で与えられる。但し $A(f)$ ,  $B(f)$ は $f$ の正則な関数つまり $f$ の多項式であり、前者は具体的に $A(f) = \varepsilon^2/64 + O(\varepsilon^3)$ と得られている。線形ポリマーの自分自身との接近確率を議論すると、例えば接触指数 $\theta_1$ は図4(j)のネットワークの臨界指数 $\gamma_c$ に関係していること等が容易にわかる。このことを利用して我々の $O(\varepsilon^2)$ までの $\gamma(f)$ の結果をスケーリング理論の結果と併せると、接触指数 $\theta_1$ ,  $\theta_2$ の des Cloizeaux[13]による $O(\varepsilon^2)$ までの結果とコンシステントになっていることがわかる[10]。また、3次の官能基を $g$ 個持つ櫛形ポリマー(図3)の臨界指数は、(15)式により $\gamma_{comb}(g) = \gamma + g[\gamma(3) - \gamma]$ で与えられるが、これは同じ $\gamma_{comb}(g)$ に対する文献9の $O(\varepsilon)$ の結果とコンシステントである。さらに、スケーリング理論を用いて、 $f$ 本の腕のうち $g$ 本の終点が表面吸着している場合の星形ポリマーの臨界指数 $\gamma_{1, \dots, 1}(f)$ を求めると(この記法では添字1の数が $g$ 個あるとする)、 $\gamma_{1, \dots, 1}(f) = \gamma(f) + \nu + g[\gamma_{1, \dots, 1} - \gamma_1]$ となる( $\gamma_{1, \dots, 1}$ はそれぞれ両端および片端が表面吸着した場合の線形ポリマーの臨界指数)が、我々はこれらの指数に $O(\varepsilon)$ までの数値を代入したものと $\gamma_{1, \dots, 1}(f)$ を直接に $O(\varepsilon)$ まで計算したものが一致することも確かめた。

## まとめと考察

一般化されたスピアナロジーの結果として、任意のポリマーネットワークの配置数臨界指数  $\gamma_s$  は、対応した非線形帯磁率のエッセンシャルパートの臨界指数  $\gamma_c$  に(2)式を介して関係している。さらに、現象的スケーリング理論により、この臨界指数は星形ポリマーの臨界指数  $\gamma(f)$ 、 $\gamma_s(f)$  の線形結合で表されることが示された。結果は(15)(16)式で与えられるが、簡単なトポロジーについて図5に例示されている。一方、星形ポリマーの臨界指数はくりこみ群の  $\epsilon$  展開の方法で計算することが出来、我々の結果は(17)式で与えられる。我々の結果はスケーリング理論を介して、いくつかの簡単なネットワークの既存の結果とコンシステントになる。 $\epsilon$  展開は腕の数  $f$  が増すと良い結果を与えない。一方、 $f$  の小さい値では、モンテカルロシミュレーションの既存値[6] ( $d=3$  の場合)、 $\gamma(1)=\gamma(2)=\gamma=1.17$ ,  $\gamma(3)=1.05$ ,  $\gamma(4)=0.88$ 、は  $\gamma=1.17$ ,  $A(f)=0.01$  とした(17a)式に良くフィットし、さらに、これは我々の  $O(\epsilon^2)$  の結果、 $A(f)=1/64$ 、と比較的良く一致することがわかる ( $f=5, 6$  の時の一致は良くない)。 $d=2$  の場合には表面吸着の星形ポリマーの臨界指数もシミュレーションで調べられており[7]、 $\gamma_s(2)=0.35$ ,  $\gamma_s(3)=-0.82$ ,  $\gamma_i(3)=0.68$  が得られている。我々の  $\epsilon$  展開の  $O(\epsilon)$  の結果は(17b)式より、 $\gamma_s(2)=1/4$ ,  $\gamma_s(3)=-1/2$ ,  $\gamma_i(3)=1/2$  であり、両者は比較的良く一致しているといえよう。

腕の数が増えると星形ポリマーの臨界指数  $\gamma(f)$ ,  $\gamma_s(f)$  は減少していくが、この振舞は今のところ系統的に調べられていない。また、以上の話はいずれも良溶媒中のネットワークに限られるが、 $\theta$  溶媒中の振舞にも興味がある。これらは今後の研究課題として残される。

最後に本研究に有益な助言をして下さった K. Kremer, I. Batoulis, H. W. Diehl, E. Eisenriegler, H. Müller-Krumbhaar 各氏と Alexander von Humboldt 財団に感謝致します。

## 参考文献:

1. P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell Univ., New York, 1979) [久保亮五 監修、高野宏、中西秀 訳、高分子の物理学 (吉岡書店, 1984)].
2. J. des Cloizeaux, *J. de Physique (Paris)* **36**, 281 (1975); **42**, 635 (1981).
3. B. Zimm and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **17**, 1301 (1949).
4. T. C. Lubensky and J. Issacson, *Phys. Rev.* **A20**, 2130 (1979).
5. W. Burchard, *Adv. Polm. Sci.* **48**, 1 (1983).
6. M. K. Wilkinson, D. S. Gaunt, J. E. G. Lipson and S. G. Wittington, *J. Phys.* **A19**, 789 (1986).
7. S. A. Colby, D. S. Gaunt, G. M. Torrie, S. G. Wittington, *J. Phys.* **A20**, 515 (1987).
8. A. Miyake and K. F. Freed, *Macromolecules* **16**, 1228 (1983); **17**, 678 (1984).
9. C. H. Vlahos and M. K. Kosmas, *J. Phys.* **A20**, 1471 (1987).
10. K. Ohno and K. Binder, *J. de Physique (Paris)* **49**, 1329 (1988).
11. E. Brézin, J. C. LeGuillou, J. Zinn-Justin, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and M. S. Green, Vol.6 (Academic, London, 1976).
12. B. Duplantier, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 941 (1986).
13. J. des Cloizeaux, *J. de Physique (Paris)* **41**, 223 (1980).