高分子科学 最近の進歩

高分子鎖の吸着と排除体積効果

SAWモデルとスケーリング理論を中心に

石鍋孝夫

Takao Ishinabe, 山形大学 工学部

1. はじめに

高分子鎖の性質、特に、排除体積効果は高分子物性の原点ともいえる。排除体積の問題は理論的難問の一つであるが、平均場理論¹⁾と摂動理論²⁾に大別される膨大な研究の結果、完成域に到達した感があった(少なくとも筆者には)。ところが、近年 de Gennes により、高分子鎖と磁性体系の対応関係が発見されるに及んで、排除体積の問題は質的变化を遂げ、臨界現象との関連のもとに、新しい脚光を浴びるに至った³⁾。また、高分子鎖の研究が臨界現象自体の理解にも役立つようになった。

ここでは、筆者なりの見方で、SAW(Self-avoiding walk)モデルとスケーリング理論を中心に、高分子鎖の吸着と関係した排除体積鎖の研究を紹介する。

2. 高分子鎖と磁性系の対応

2-1. 末端間二乗平均距離

最も単純化された高分子鎖のモデルは、セグメントの大きさを無視し、結合点で自由に回転できる長さ一定のボンドの連なりとするランダムコイルモデルである。これは確率過程の酔歩(random walk)の問題に

置き換えられる。その結果は、よく知られているように、ステップ数(すなわち、ボンド数) n が十分大きければ、末端間距離ベクトル $\mathbf{R}$ の分布はガウス分布となり、末端間二乗平均距離は

$$R_n \sim n^{1/2} \quad (1)$$

である^{*1}。(1)式は連続空間内でも、格子空間内の酔歩でも成立し、空間の次元数や格子の種類にも無関係である。さらに、排除体積効果を無視する限り、ボンド結合角や回転のポテンシャルなどを考慮して、実在の高分子に近づけたどのモデルでも成立する。

排除体積を考慮すると、問題は本質的に難しくなり、一般に(1)式は

$$R_n \sim n^\nu \quad (\nu: \text{定数}) \quad (2)$$

となる。Fisher⁴⁾は、Flory 理論をもとにして、 d を空間の次元数とすると、 $d > 4$ では $\nu = 1/2$ であるが、 $d < 4$ では

$$\nu = \frac{3}{d+2} \quad (3)$$

とあらわされることを示した。 d の増加につれて排除体積効果は弱まり、 $d \geq 4$ では理想鎖の値と一致する。

排除体積鎖は、一度通過した点は二度と通過できないとする格子空間内の self-avoiding random walk (SAW)の問題としても取り扱える。SAWの数値解析の方法は、臨界現象との関連で、Kings College の理論物理グループを中心に発展した。その結果⁵⁾は(3)式を支持する。

ところで、磁性体系の D -ベクトルモデル(D :スピンの次元)における、くりこみ群理論の ϵ 展開法⁶⁾によると、相関長の臨界指数 ν は

$$\nu = \frac{1}{2} + \frac{D+2}{4(D+8)}\epsilon + \frac{D+2}{8(D+8)^2}(D^2+23D+60)\epsilon^2 + \dots \quad (4)$$

となる。ただし、 $\epsilon \equiv 4-d$ である。1972年に de Gennes⁷⁾は、磁性体系は $D \rightarrow 0$ で排除体積鎖と対応することを指摘した。Domb⁸⁾による D -ベクトルモデルのスターグラフ展開法の SAW 近似も、これと本質的に同一のものである。(4)式で $D=0$ とおくと、

*1 $\sim$ は $x \rightarrow 0$ または $x \rightarrow \infty$ で、関数 $f(x)$ の最も支配的なべき項 x^λ (λ : 定数) をあらわす。

石鍋孝夫 山形大学工学部高分子材料研究施設(992 米沢市城南 4-3-16)教授・理博
昭和 36 年東京都立大学理学部物理学科卒、40 年同大学院理学研究科修士課程修了。同年東工大工学部助手、49 年山形大工学部助教授、55 年より現職。専門は高分子鎖の統計、鎖状分子結晶の相転移。<趣味> 登山

Adsorption and Excluded-Volume Effect of a Polymer Chain —SAW Model and Scaling Theory—

$d=3$ で $\nu \approx 0.592$ となり, (3) 式の値とよく一致する. ここに, (2) 式の ν は $D \rightarrow 0$ 系における相関長の臨界指数であると認識された^{*2}. $D \rightarrow 0$ の対応関係はダイアグラム法^{9), 10)}によって詳細に示されている. この対応関係を用いないでも, ν は高分子鎖のくりこみ群理論^{11), 12)}からも直接計算できる.

なお, 通過点の隣接格子点をも考慮した neighbor-avoiding walk における ν の数値解析^{13)~16)}も行なわれている. それによると, $d=3$ で, 一般に $\nu \geq 3/5$ である. 排除体積効果の一般化の一つとして, ある長さ以上のループをとることも許す SAW における $\langle R_n^2 \rangle$ の検討^{17), 18)}もある.

2-2. 高分子鎖の臨界指数

d 次元超立方格子上の n ステップ SAW の数を c_n , n 多辺形の数を u_n とすると

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n^{-1} \log c_n = \lim_{n \rightarrow \infty} n^{-1} \log u_n = \log \mu \quad (5)$$

が成立する¹⁹⁾. ただし, μ は各格子に固有の定数 (SAW における effective な配位数) である. (5) 式は

$$c_n \sim n^{\gamma-1} \mu^n \quad (6)$$

$$u_n \sim n^{\alpha-2} \mu^n \quad (7)$$

とあらわせることを示唆し, 数値解析⁵⁾ もこれを支持する. いま, 母関数

$$\chi(x) = 1 + \sum_{n>0} c_n x^n \quad (8)$$

を定義すると, $\chi(x)$ は $x = x_c = \mu^{-1}$ で

$$\chi(x) \sim (1 - \mu x)^{-\gamma} \quad (9)$$

の型の特異点をもつ²⁰⁾. x_c は $D \rightarrow 0$ におけるゼロ磁場磁化率 $\chi(x)$ の臨界点, γ はその臨界指数に対応し, (8) 式は $\chi(x)$ の高温展開にほかならない. 同様に, α はゼロ磁場比熱の臨界指数である.

高分子鎖に関する臨界指数として, ν, α の他に, 末端間距離の分布

$$p_n(r) = \frac{1}{R_n^d} \left(\frac{r}{R_n} \right)^t \exp \left[- \left(\frac{r}{R_n} \right)^\delta \right] \quad (r \gg R_n) \quad (10)$$

$$= \frac{1}{R_n^d} \left(\frac{r}{R_n} \right)^g \quad (r \ll R_n) \quad (11)$$

で定義される. t, δ, g や浸透圧の第二ビリアル係数

$$A_2 \sim n^{-\epsilon} \quad (12)$$

の臨界指数 ϵ などがある²¹⁾.

第1表と第2表に, 数値計算から定められた, SAW における各格子の μ の値²²⁾ と高分子鎖の各臨界指数の値をそれぞれ示す. 参考のため, 酔歩における値も与えてある. 酔歩の場合の臨界指数は空間の次元数 d に無関係で, γ, α, ν の各値は磁性系の古典論のものと等しい. スケーリング理論によると, これら臨界指数は互いに独立ではなく, 例えば,

$$d\nu = 2 - \alpha \quad (13)$$

第1表 各格子の μ の値

格 子	SAW ²²⁾	酔歩
平 方	2.6386	4
ダイヤモンド	2.8785	4
単 純 立 方	4.6835	6
体 心 立 方	6.5295	8
面 心 立 方	10.0346	12

第2表 高分子鎖の各臨界指数の値²¹⁾

臨界指数	$d=2$	$d=3$	$d=4$	酔歩
γ	$\frac{3}{4}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{15}{14}$	1
α	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{11}$	0
ν	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{5}$	—	$\frac{1}{2}$
δ	4	$\frac{5}{2}$	—	2
t	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	—	0
g	0	0	—	0
ϵ	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	—	なし

$$\delta = \frac{1}{1-\nu} \quad (14)$$

$$g = \frac{\gamma-1}{\nu} \quad (15)$$

の関係式が成立する²³⁾.

3. 拘束鎖の臨界指数とスケーリング則

3-1. 表面臨界指数

界面で区切られた半空間内の SAW の問題は, 高分子鎖の吸着と関係するとともに, 自由表面をもつ磁性体系のスケーリング理論に対する有力な検証法にもなっている.

($d-1$) 次元の超平面 $z=i$ 上の一点を出発し, $z \geq 1$ の超立方空間内の n ステップ SAW の数を $c_n^{(i)}$, 特に, 出発点と到達点が $z=1$ の面上にある場合の SAW の数を $c_n^{(1,1)}$ とする. さらに, 界面の片側を出発し, 少なくとも1個のステップ点とその界面の反対側にあるような n ステップ SAW の数を $c_n^{(s)}$ とすると, (5) 式より

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n^{-1} \log c_n^{(i)} = \lim_{n \rightarrow \infty} n^{-1} \log c_n^{(1,1)} = \log \mu \quad (16)$$

であるから²³⁾, $c_n^{(i)}, c_n^{(1,1)}, c_n^{(s)}$ は (6) 式のようにあ

*2 (2) 式の n は磁性系における $T_c/(T-T_c)$ に相当する (T_c : 臨界温度)

*3 これら表面磁化率は, G をキプスの自由エネルギー, H をバルクな磁場, H_i を i 層の付加的磁場とすると, $\chi_i = -(\partial^2 G / \partial H_i \partial H)$, $\chi_{11} = -(\partial^2 G / \partial H_1^2)$, $\chi_s = 1 + \sum_{i \geq 1} (\chi_i - \chi_i)$ で定義される.

らわせる。その母関数はすべて $x=\mu^{-1}$ で発散し、 γ と同様に、 $D \rightarrow 0$ 系の各表面磁化率⁴⁸の臨界指数 γ_1 , γ_{11} , γ_s が定義できる^{24), 25)}。これらは吸着鎖のコンホメーションと関係する臨界指数である。

SAW の一般的考察から

$$\alpha - 1 \leq \gamma_{11} \leq \gamma_1 \leq (\gamma + 1)/2 \quad (17)^{23), 26)}$$

$$\gamma \leq \gamma_s \leq \gamma + 1 \quad (18)^{25)}$$

$$\gamma_{11} \leq 1 \quad (19)^{27)}$$

の関係が得られている。高温展開級数の解析から、各 γ の値が各種格子について求められている。 $d=3$ では、 γ_1 の値^{24), 26)~30)}のうち最も確からしいと思われるのは $\gamma_1=0.70$ で、 γ_{11} の値^{24), 27), 28)}では $\gamma_{11}=-0.35$ である。 $d=2$ では平方格子について²⁴⁾, $\gamma_1=0.945$, $\gamma_{11}=-0.19$ と推定されている。また、 γ_s の推定値²⁵⁾は単純立方格子で $\gamma_s=1.81$, 平方格子で $\gamma_s=2.10$ である。

界面をもつ系の臨界現象についてのスケーリング理論³¹⁾によると

$$2\gamma_1 - \gamma_{11} = \gamma + \nu \quad (20)$$

Bray と Moore³²⁾ のくりこみ群理論によると

$$\gamma_{11} = \nu - 1 \quad (21)$$

γ_s についても、スケーリング理論³³⁾から

$$\gamma_s = \gamma + \nu \quad (22)$$

の関係が得られる。展開級数解析から求めた値は(20), (22) のスケーリング式を推定誤差内で満足するが、(21) 式については確定的なことはいえない。なお、二次元イジングモデルでは、(21) 式は厳密に成立する³⁴⁾。

Rubin³⁵⁾ は吸着鎖の $\langle R_n^2 \rangle$ を単純立方格子上の半空間内酔歩で計算し、吸着のエネルギーや $\mathbf{R}$ の方向と無関係に $\nu=1/2$ で、拘束のない場合と変わらないことを示した。一般のランダムコイルモデルの計算³⁶⁾でも同じ結果が得られる。Lax^{29), 37)} によるダイヤモンド格子上の SAW の数値解析では、 $\nu \approx 3/5$ で非拘束鎖の値にほぼ等しいが、 ν は吸着のエネルギーにより多少変化する。このことは neighbor-avoiding walk でもほとんど変わらない³⁸⁾。しかし、four-choice 立方格子の数値解析³⁹⁾によると、常に $\nu > 3/5$ である。

3-2. スリット状空間内の鎖

スリット内や円筒内などに拘束された高分子鎖のコンホメーションは、コロイド粒子表面への高分子鎖の吸着によるコロイド分散系の形態安定化の問題や細孔内の高分子の性質とも関連し多くの理論的研究がなされている^{40)~43)}。

いま、距離 D 離れた二平面で区切られている立方格子空間内の酔歩を考える。界面との相互作用を無視す

ると、界面の存在による自由エネルギーの変化は

$$G \sim D^{-2} \quad (23)$$

である⁴⁴⁾。すなわち、高分子鎖の存在により、二平面間に斥力が働く。連続空間内の酔歩でも同じことがいえる⁴⁵⁾。

SAW モデルによるこの種の問題の取り扱いには、数年前から始められている。Wall ら⁴⁶⁾は $y=1$ と $y=D$ の二直線間の二次元格子上的 SAW で、任意の D に対して

$$0 < \lim_{n \rightarrow \infty} n^{-2} \langle R_n^2(D) \rangle \equiv f(D) < \infty \quad (24)$$

が存在することを示した。これは、任意の D においてステップ数 n が十分大きければ、その性質は一次元的になることを意味する。Wall ら⁴⁷⁾は平方格子を用いて、 $f(2)$, $f(3)$ を厳密に計算し、 $D=2, 3$ について、 $\lim_{n \rightarrow \infty} n^{-1} \log c_n(D)$ を求めている。ただし、 $c_n(D)$ は $1 \leq y \leq D$ での n ステップ SAW の数である。

一方、Daoud と de Gennes⁴⁸⁾はこの問題にスケーリング理論を適用した。 $D < R_n$ では

$$\langle R_n^2(D) \rangle \sim \langle R_n^2 \rangle f(R_n/D) \quad (25)$$

で、無次元関数 $f(x)$ は

$$f(x) \rightarrow 1, \quad x \rightarrow 0 \quad (26)$$

$$\sim x^\alpha, \quad x \gg 1 \quad (\alpha: \text{定数}) \quad (27)$$

と仮定する。 $R_n \gg D$ では、 $\langle R_n^2(D) \rangle \sim n^{2\nu_d-1}$ (ν_d : d 次元における ν の値) と考えられるから

$$2\nu_d - 1 = 2\nu_d + \alpha\nu_d \quad (28)$$

したがって、(28) 式より α が定まる。 $d=2$ では

$$\langle R_n^2(D) \rangle \sim n^2 D^{-2/3} \quad (29)$$

$$f(D) \sim D^{-2/3} \quad (30)$$

となり、 $d=3$ では

$$\langle R_n^2(D) \rangle \sim n^{3/2} D^{-1/2} \quad (31)$$

である。

級数展開法⁴⁹⁾とモンテカルロ法⁵⁰⁾による平方格子の計算結果は、(29), (30) 式を支持している。立方格子での級数展開法⁵¹⁾によると、 $\langle R_{10}^2(D) \rangle$ の値は D の増加に対し、 $D=3$ までは減少して最小値をとり、以後増加して二次元から三次元挙動に移る。この傾向はモンテカルロ法⁵²⁾のものとも一致するが、(31) 式の三次元スケーリング関係を検討できるものはまだない。

さらに、Daoud と de Gennes は鎖の自由エネルギーを

$$G \sim (n^\nu/D)^\beta \quad (\beta: \text{定数}) \quad (32)$$

とあらわし、 G は n の示量関数であることから

$$G \sim n D^{-1/\nu} \quad (33)$$

のスケーリング式を得た。しかし、級数解析の結果⁴⁹⁾はこれと一致しない。なお、(33) 式で、 $\nu=1/2$ とすると、酔歩の場合の(23)式に一致する。

4. 高分子鎖の吸着転移

高分子鎖の吸着についての初期の理論は、ほとんどが格子空間内の酔歩モデルで、それらは文献⁵³⁾に要約されている。排除体積効果を取り入れた取り扱い、近似的に Silberberg⁵⁴⁾ によりなされているが、最近では SAW の計算機シミュレーションによるものが多い。

Whittington²⁸⁾ は SAW の吸着の問題をグラフ理論で論じた。いま、 $z=0$ の界面上を出発する n ステップ SAW で、 m 個のステップが界面上に存在するものの数を $(n, m)_s$ と記すと、(5), (16) 式より

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n^{-1} \log(n, m)_s = \log \mu \quad (34)$$

となる。吸着鎖の分配関数は、界面との相互作用のエネルギーを ϵ 、 $\lambda \equiv \exp(-\epsilon/kT)$ とすると

$$Z_n(\lambda) = \sum_{m \geq 0} (n, m)_s \lambda^m \quad (35)$$

と書ける。 $\epsilon \geq 0$ 、すなわち $0 < \lambda \leq 1$ では、 $Z_n(\lambda)$ は λ の非減少関数であるから

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n^{-1} \log Z_n(\lambda) = \log \mu \quad (36)$$

また、 $\epsilon < 0$ 、すなわち $\lambda > 1$ では、(35) 式と Z_n の非減少性より

$$\liminf_{n \rightarrow \infty} n^{-1} \log Z_n(\lambda) \geq \max\{\log \mu_2 + \log \lambda, \log \mu\} \quad (37)$$

$$\limsup_{n \rightarrow \infty} n^{-1} \log Z_n(\lambda) \leq \log \mu + \log \lambda \quad (38)$$

ただし、 μ_2 は $z=0$ の平面格子の effective な配位数である。

以上より、 $\log \mu(\lambda) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} n^{-1} \log Z_n(\lambda)$ (セグメントあたりの自由エネルギーに相当) は第1図の斜線部分に存在しなければならない。すなわち、三次元 SAW から二次元 SAW への吸着転移点 λ_0 は $1 < \lambda_0 < \mu/\mu_2$ に存在する。級数展開法^{20), 55)}によると λ_0 の値は、単純立方格子で 1.4~1.5、面心立方格子で 1.6~2.0、ダイヤモンド格子で約 2.7 と推定されている。

一方、de Gennes⁵⁶⁾ は、吸着層の厚さを D として、吸着鎖の自由エネルギーを

$$G/kT = nD^{-1/\nu} - n\delta f_b \quad (39)$$

と表現した。ただし、 $kT\delta$ は吸着モノマーのエネルギー、 f_b は吸着モノマーの分率である。 $f_b \sim D^{-1}$ と仮定し、(39) 式を D について極小化すると、 $\delta \ll 1$ で

$$D \sim \delta^{\nu/(\nu-1)} \quad (40)$$

$$G \sim n\delta^{1/(1-\nu)} \quad (41)$$

を得る。

(40) 式によると、 D は n に関係しないことになるが、実験値⁵⁷⁾では、 D は n とともに増加する。数値解析の結果⁵⁸⁾も弱い n 依存性を示す。また、 $d=3$ では $\nu=3/5$ であるから、(41) 式の吸着転移の指数は 5/2

$\log \lambda > 0$ では斜線部分に存在し、 $\log \lambda < 0$ では $\log \mu(\lambda) = \log \mu$ である。

第1図 $\log \mu(\lambda) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} n^{-1} \log Z_n(\lambda)$ の存在領域

となる。筆者ら⁵⁹⁾はダイヤモンド格子で計算機シミュレーションを行ない、 $n \rightarrow \infty$ の $\mu(\lambda)$ を求めた。それによると、 $\lambda_0 = 2.24$ で、転移の指数は 5/3 となり、de Gennes の値と異なる。

DiMarzio と Rubin⁶⁰⁾ は二平面間の理想鎖の吸着の問題を、格子モデルを用いて詳細に議論している。モノマーと界面の相互作用のエネルギーの臨界値 ϵ_0 に対して、 $\epsilon > \epsilon_0$ では高分子鎖は二面間の斥力として働き、 $\epsilon < \epsilon_0$ ではすべての D の値に対し、引力の働きをする。ところで、単純立方格子上の SAW モデルの級数解析⁵⁹⁾によると、 $\lambda=1$ (すなわち $\epsilon=0$) ではエントロピー圧が拘束面に対して働き (形態安定化効果)、これはすべての D で酔歩の場合より大きい。片方の面とだけ引力が働く場合は、二面間の斥力は λ の増加とともに減少するが、すべての D と温度に対しゼロではない。また、単一界面の SAW と異なり、すべての $\lambda > 0$ で $< m/n > \neq 0$ 、すなわち ($\lambda > 0$ で) 吸着転移は起こらない。これは DiMarzio と Rubin の理想鎖の結果と異なるが、理想鎖の別の計算⁶¹⁾とは定性的に一致する。

5. おわりに

以上、吸着に関連した高分子鎖の研究を、臨界指数に焦点を絞って、理論と計算機シミュレーションの結果を中心に解説した。実験については、筆者はその方面にうといこともあって、紙数の関係で割愛した。ただ、スケーリング関係式を検討できるようなものは、まだ少ないように思う。実験面での今後の進展が待たれる。

文 献

- 1) K. F. Freed: *Adv. Chem. Phys.*, **22**, 1 (1972)

- 2) H. Yamakawa : Modern Theory of Polymer Solutions, Harper & Row (1971)
- 3) P. G. de Gennes : Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell U.P. (1979)
- 4) M. E. Fisher : *J. Phys. Soc. Japan, Suppl.*, **26**, 44 (1969)
- 5) C. Domb : *Adv. Chem. Phys.*, **15**, 229 (1969)
- 6) K. G. Wilson, J. Kogut : *Phys. Rept.*, **12C**, 75 (1974)
- 7) P. G. de Gennes : *Phys. Lett.*, **38A**, 339 (1972)
- 8) C. Domb : *J. Phys. C*, **5**, 1417 (1972)
- 9) J. des Cloizeaux : *J. Physique*, **36**, 281 (1975)
- 10) M. Daoud, *et al.* : *Macromolecules*, **8**, 804 (1975)
- 11) P. G. de Gennes : *Riv. Nuovo Cim.*, **7**, 363 (1977)
- 12) Y. Oono : *J. Phys. Soc. Japan*, **47**, 683 (1979)
- 13) M. Kumber, S. Windwer : *J. Chem. Phys.*, **54**, 5051 (1971)
- 14) F. L. McCrackin, J. Mazur, C. M. Guttman : *Macromolecules*, **6**, 859 (1973)
- 15) G. Torrie, S. G. Whittington : *J. Phys. A*, **8**, 1178 (1975)
- 16) G. Torrie, S. G. Whittington : *ibid.*, **A**, **10**, 1345 (1977)
- 17) F. T. Wall : *J. Chem. Phys.*, **63**, 3713 (1975)
- 18) F. T. Wall, W. A. Seit : *J. Chem. Phys.*, **70**, 1860 (1979)
- 19) J. M. Hammersley : *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **57**, 516 (1961)
- 20) D. S. Gaunt, A. J. Guttmann : Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 3, C. Domb, M. S. Green eds., Academic (1974) p 187
- 21) D. S. McKenzie : *Phys. Rept. C*, **27**, 36 (1976)
- 22) M. G. Watts : *J. Phys. A*, **8**, 61 (1975)
- 23) S. G. Whittington : *J. Chem. Phys.*, **63**, 779 (1975)
- 24) M. N. Barber, *et al.* : *J. Phys. A*, **11**, 1833 (1978)
- 25) S. G. Whittington, G. M. Torrie, A. J. Guttmann : *ibid.*, **13**, 789 (1980)
- 26) K. M. Middlemiss, S. G. Whittington : *J. Chem. Phys.*, **64**, 4684 (1976)
- 27) T. Ishinabe, S. G. Whittington : *J. Phys. A*, in press
- 28) M. Lax : *Macromolecules*, **7**, 660 (1974)
- 29) P. Mark, S. Windwer, M. Lax : *ibid.*, **8**, 946 (1975)
- 30) L. Ma, K. M. Middlemiss, S. G. Whittington : *ibid.*, **10**, 1415 (1977)
- 31) M. N. Barber : *Phys. Rev. B*, **8**, 407 (1973)
- 32) A. J. Bray, M. A. Moore : *J. Phys. A*, **10**, 1927 (1977)
- 33) P. G. Watson : Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 2 C. Domb, M. S. Green eds., Academic (1972) p 101
- 34) B. M. McCoy, T. T. Wu : The Two Dimensional Ising Model, Harvard U.P. (1973)
- 35) R. J. Rubin : *J. Res. Nat. Bur. St.*, **70B**, 237 (1966)
- 36) D. Chan, *et al.* : *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **71**, 235 (1975)
- 37) M. Lax : *J. Chem. Phys.*, **60**, 2245 (1974)
- 38) M. Lax : *ibid.*, **60**, 1931 (1974)
- 39) P. Mark, S. Windwer : *Macromolecules*, **7**, 690 (1974)
- 40) S. F. Edwards, K. F. Freed : *J. Phys. A*, **2**, 145 (1969)
- 41) T. Th. Hesslink : *J. Phys. Chem.*, **75**, 65 (1971)
- 42) A. K. Dolan, S. F. Edwards : *Proc. Roy. Soc. London A*, **337**, 509 (1974)
- 43) R. J. Gaylord, D. J. Lohse : *J. Chem. Phys.*, **65**, 2779 (1976)
- 44) B. Vincent, S. G. Whittington : Surface and Colloids Science, Matijević ed., Wiley, in press
- 45) P. Richmond, M. Lal : *Chem. Phys. Lett.*, 594 (1974)
- 46) F. T. Wall, J. C. Chin, F. Mandel : *J. Chem. Phys.*, **66**, 3066 (1977)
- 47) F. T. Wall, *et al.* : *ibid.*, **67**, 434 (1977)
- 48) M. Daoud, P. G. de Gennes : *J. Physique*, **38**, 85 (1977)
- 49) A. J. Guttmann, S. G. Whittington : *J. Phys. A*, **11**, L107 (1978)
- 50) F. T. Wall, *et al.* : *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **75**, 2069 (1978)
- 51) R. Barr, C. Brender, M. Lax : *J. Chem. Phys.*, **72**, 2702 (1980)
- 52) F. T. Wall, F. Mandel, J. C. Chin : *ibid.*, **65**, 2231 (1976)
- 53) M. N. Barber, B. W. Ninham : Random and Restricted Walks, Gordon & Breach (1970) Chap. 11
- 54) A. Silberberg : *J. Chem. Phys.*, **46**, 1105 (1967)
- 55) G. M. Torrie, *et al.* : *ibid.*, **65**, 1867 (1976)
- 56) P. G. de Gennes : *J. Physique*, **37**, 1445 (1976)
- 57) F. Rowland, *et al.* : *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 46 (1965)
- 58) K. M. Middlemiss, G. M. Torrie, S. G. Whittington : *J. Chem. Phys.*, **66**, 3227 (1977)
- 59) 石鍋孝夫, S. G. Whittington : 高分子学会予稿集, **29** [8] 1761 (1980)
- 60) E. A. DiMarzio, R. J. Rubin : *J. Chem. Phys.*, **55**, 4318 (1971)
- 61) D. Chan, B. Davies, P. Richmond : *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **72**, 1584 (1976)