カット=近久芳昭氏（農工大一般教育部）

繰り込み群の高分子系への応用

太田 隆夫

Takao Ohta, 九州大学理学部

1. はじめに

良溶媒中の高分子準希薄溶液ではおのおのの高分子鎖の重合度が十分大きいとき、系の特徴的長さは数百オングストローム以上になる。鎖にそって隣り合うモノマー間の長さのようなマイクロなスケールと十分かけ離れた長さの存在のため高分子溶液は統計力学的に興味深い性質を示す。すなわち、統計力学的観測量は特徴的長さで（あるいは、それと重合度で組み合わせられた量で）スケールされ、スケーリング関数の形は系のマイクロな詳細（たとえば、排除体積パラメーターの大きさ）によらない¹⁾。同様のスケール則は臨界現象においてもみられる。2次相転移点近傍では秩序変数の揺らぎの相関距離はセミマクロになりスケール則および普遍性（universality）が成り立つ²⁾。臨界現象では繰り込み群理論が多岐の成功を収めた³⁾。それに刺激され高分子系でもスケール則の重要性が認識され始め、繰り込み群理論の応用が試みられてきた。しかし、今までのほとんどの方法は指数の計算にとどまっていた。ごく最近になってスケール則をより定量的に議論する試みが実験⁴⁾・理論^{5), 6)} 両面から始まりつつある。

本稿では良溶媒中の準希薄溶液の配座空間繰り込み群理論⁷⁾を説明する。静的な側面に話を限る。動的な取扱いは希薄極限で Oono たちによってなされている⁸⁾。2. ではこれまでの理論を要約し、3. では繰り込み群理論の考え方を述べる。4. では準希薄溶液での計算法を説明し、5. では得られた結果と実験との比較を行なう。

2. これまでの理論

高分子溶液の統計力学としてこれまで多くの方法が考えられてきた。主なものの長所、欠点をまづ明確に

Application of Renormalization Group to Polymer Solutions

しておこう。話を具体的にするため次のモデルハミルトニアンから出発する。

$$H[c] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int_0^N d\tau \left(\frac{dc_i}{d\tau} \right)^2 + \frac{u}{2} \sum_{i,j} \int_0^N d\tau \int_0^N d\tau' \delta(c_i(\tau) - c_j(\tau')) \quad (1)$$

ここに、 $c_i(\tau)$ は i 番目の鎖のコンホメーション、 u は排除体積パラメーター、 N は高分子鎖の長さを表わす。簡単のため単分散系を考える。 n は高分子鎖の数である。 a はマイクロな cut off の長さ。

(1) は現実の高分子系を非常に単純化したモデルである。排除体積効果としてモノマー間短距離相互作用を念頭におくとしても、それがデルタ関数で近似できるのは相互作用領域に比べて大きなスケールで系をみている場合のみである。この意味で cut off a は高分子鎖上の近接原子間距離とは一般には同定できない。すなわち、(1) は現実の系を空間的に粗視化したモデルとみなさなければならない。パラメーター N および u は粗視化の程度（cut off a の取り方）に依存する。モデル (1) に対するこのような解釈は繰り込み群理論の基本的な考え方とつながる。

(1) に対するいくつかの理論をみていこう。

2-1. 摂動理論

u で摂動展開が許される条件は次元解析で決まる。

$k_B T = 1$ (k_B : Boltzmann 定数, T : 温度) の単位系を

太田隆夫 九州大学理学部物理学教室 (812 福岡市東区箱崎) 助手・理博
昭和 46 年京都大学理学部卒、52 年京都大学大学院理学研究科博士課程修了。54 年より九大理学部勤務。専門分野は統計力学、特に相転移理論。現在は熱力学的に安定でない系の統計力学の研究に従事。
<趣味> 外国へ行くこと

とろう。\$N\$ の次元を \$[N]=L\$ と定義する。(1) の第 1 項より \$[c_i]=L^{1/2}\$, 第 2 項より \$[u]=L^{(d-4)/2}\$ が得られる。ここに、\$d\$ は空間の次元である。したがって、もし cut off \$a\$ が統計的物理量に現われないならば無次元展開パラメーターは \$uN^{(4-d)/2}\$ でなければならない。良溶媒中で \$N\$ が十分大きいとき \$d<4\$ で上の展開は破たんする。しかし、4 次元が境目であるという事実は繰り込み群理論で具体的計算をするとき有用である。

2-2. 平均場理論

平均場理論は Flory 指数に対して見事な値を与える。指数以外、たとえば浸透圧を計算する試みはあるが信頼するに足る理論はいまだない。ただし、4. でみるように Edwards 流の平均場理論⁹⁾は繰り込み群理論を素直に適用できる非常にうまい定式化になっている。

2-3. 高分子-磁性体アナロジー

(1) は \$n\$ 成分 \$\phi^4\$ モデルの \$n\rightarrow 0\$ 極限と等価であることが示せる¹⁰⁾。\$\phi^4\$ モデルは相転移論でよく研究されており結果を高分子系に翻訳できる。残念なことにゼロ成分 \$\phi^4\$ モデルは従来の高分子研究者に馴染みが薄く直観的に理論を follow するのが必ずしも容易でない。その上、磁性体アナロジーは静的な範囲にとどまっており、ダイナミクスには拡張されていない。

2-4. スケーリング仮説

スケール則の成立を仮定すると、スケーリング関数の漸近的振舞を物理的要請から決めることができる¹¹⁾。この仮説の正当性は多くの実験により検証されているが、仮説を仮説でなくするにはスケーリング関数を導出できる first principle な理論がなければならない。

3. 繰り込み群の考え方

2. のはじめに述べたようにモデル (1) は一義的に決まらない cut off \$a\$ を内在する。しかし、あいまいだからといってそれをいい加減に見過ごすわけにはいかない。

3-1. 何が困難か?

問題点を整理してみよう。(1) に 3 次元で単純な摂動展開を施すと一見 \$a\$ をゼロにしてよいようにみえる。しかし、このとき三つの困難がある。慣性半径 \$R_g\$ の指数 \$\nu\$ は常に \$\nu=1/2\$ となり Flory の値 \$3/5\$ は得られない。また、スケーリング極限で摂動展開は意味をなさない。3 番目に、指数およびスケーリング関数が \$u\$ によらない事実をどう理解するか、Flory 指数を得るためには \$R_g^2\sim N(N/a)^{1/5}\$ のようにどうして

も \$a\$ を導入しなければならない、\$a\$ のかわりに \$u^{-2}\$ をもってきてもよいが本質的に同じことである。指数 \$1/5\$ のように単純な次元解析から得られない指数を異常次元、次元解析で決まる部分をカノニカル次元と呼ぶ。

3-2. 繰り込み変換

\$N\gg a\$ であるがゆえにスケール則が成立するのにもかかわらず、正しい指数を得るためには \$a\$ が不可欠であるという事実はまことに逆説的である。これを理解するには統計的観測量に \$a\$ がどのように入ってくるかをきちんと押えなければならない。いいかえると、モデルのパラメーター \$N\$ と \$u\$ が \$a\$ を変化させたときどのような変換を受けるかを調べる必要がある(繰り込み変換)。繰り込み変換については Oono の解説がある¹¹⁾。モデル (1) で \$a<\kappa(\ll N)\$ であるような \$\kappa\$ をとり \$\kappa\$ より短波長を平均操作で消去する。この変換で \$N\$ と \$u\$ は影響を受け、かつ新しい cut off \$\kappa\$ をもつハミルトニアンが得られる。元のモデルとの対応をみるためには、さらに尺度変換を施し \$\kappa\$ を \$a\$ にもどしておいた方が便利である。尺度変換は普通の次元解析に相当し、もし異常次元が存在するならばそれは第一の変換から現われる点はおそらくご理解いただけると思う。繰り込み変換を使うと 3-1. であげた三つの困難すべての解決の糸口が与えられることを次に示す。

3-3. 繰り込み群方程式

上の手続きを定式化しよう。記述の煩雑さを避けるため以下では 4 次元の近傍を扱う。4 次元で希薄極限の慣性半径 \$R_{GD}\$ および濃度展開の 1 次までの浸透圧を計算すると \$O(u)\$ までで

$$R_{GD}^2 = \frac{d}{6} N \left\{ 1 + 4u \int \frac{dP}{(2\pi)^4} P^{-4} \right\} \quad (2)$$

$$\partial \Pi / \partial c = 1 + cuN^2 \left\{ 1 - 8u \int \frac{dP}{(2\pi)^4} P^{-4} \right\} \quad (3)$$

を得る。ここに、\$c\$ はポリマー数密度である。被積分関数は \$P\$ の大きいところの表式を与えてある。積分の上限は \$(N/2a)^{1/2}\$ である。(2), (3) 式は \$\ln(N/a)\$ の異常性をもつ。4 次元以下では \$N/a \rightarrow \infty\$ の極限がとれる。しかし、\$d=4-\epsilon\$ としたとき \$\ln\$ 発散に対応して \$1/\epsilon\$ の型の特異性が現われる。3-1. で述べた 3 次元でも \$a\$ 依存性を考慮しなければならないということはこの \$1/\epsilon\$ 異常性を意味する。ミクロな cut off を \$a\$ から \$\kappa\$ へ動かしたときの \$N\$ と \$u\$ の変化をみるため繰り込み定数 \$Z_N, Z_u\$ を導入する; \$N=N_R/Z_N, u=u_R\kappa^{(d-4)/2}/Z_u\$。(2), (3) 式から 4 次元では

$$Z_N = 1 + u_R(4\pi^2)^{-1} \ln(\kappa/a) + O(u_R^2) \quad (4)$$

$$Z_u = 1 + u_R(2\pi^2)^{-1} \ln(\kappa/a) + O(u_R^2) \quad (5)$$

と選ぶと確かに(2), (3)式の積分の上限は \$(N/2\kappa)^{1/2}\$

に変わる。しかも、 N と u は N_R と u_R におきかわる。すなわち、ある物理量 $A(N, c, u, a)$ があるとき上の変換で新しい $A_R(N_R, c, u_R, \kappa)$ が得られ相互の間には

$$A_R(N_R, c, u_R(\kappa), \kappa) = \lim_{a/\kappa \rightarrow 0} A(N, c, u, a) \quad (6)$$

の関係がある。これが実際に成立するかどうかは摂動の各オーダーで確かめなければならない。場合によっては A_R と A を結ぶ繰り込み定数が必要であるがここでは考えない。極限 $a/\kappa \rightarrow 0$ は (2), (3) 式であらわに書いていない有限積分の項の不変性を保障するために必要である。 A は任意にとれる κ に依存しない。つまり、 $dA/d\kappa = 0$ であるから (6) 式より

$$\left(\kappa \frac{\partial}{\partial \kappa} + \beta(u_R) \frac{\partial}{\partial u_R} + \kappa N_R \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \kappa} - \frac{\partial}{\partial N_R} \right) A_R(N_R, c, u_R, \kappa) = 0 \quad (7)$$

を得る。ここに

$$\begin{aligned} \beta(u_R) &= \kappa \left(\frac{\partial u_R}{\partial \kappa} \right)_{a, u, N} = u_R \left(\frac{4-d}{2} - \frac{\partial \ln Z_u}{\partial \ln \kappa} \right) \\ &= u_R \left(\frac{\varepsilon}{2} - \frac{u_R}{\pi^2} + O(u_R^2) \right) \end{aligned} \quad (8)$$

ここで (5) を使った。(7) 式を繰り込み群方程式という¹²⁾。(8) は繰り込み変換を無限回繰り返すと u_R が固定点 $u_R^* = \pi^2 \varepsilon / 2 + O(\varepsilon^2)$, ($d < 4$) に近づくことを示す。4次元以上 ($\varepsilon < 0$) では $u_R^* = 0$, つまり、排除体積効果は重要でない。 u_R^* が $O(\varepsilon)$ であるから (2), (3) 式の4次元での積分は正当化される。 $u_R = u_R^*$ では (7) 式は簡単になる。 $\beta(u_R^*) = 0$ とおき、(4) より $\partial \ln Z_N / \partial \ln \kappa = u_R^* / (4\pi^2) = \varepsilon / 8 + O(\varepsilon^2)$ であることに注意して (7) 式を解くと

$$A_R(N_R, c, u_R^*) = N_R^{\omega \nu} F(c N_R^{\omega \nu}, u_R^*) \quad (9)$$

ここに、 $\nu = (1 + \varepsilon / 8 + O(\varepsilon^2)) / 2$ 。 ω は A のカノニカル次元から決まる。また、 $\kappa = 1$ とおいた。(9) 式はスケール則を表わす。3-1. で述べた困難はすべて解消している。まず、 $\nu \neq 1/2$ 。 u は u^* でおきかわる。 $u^* = O(\varepsilon)$ であるから近似法として4次元からの展開を可能にする。

なお、ここでは最初から4次元の近傍を考えたが、(9) 式をだすのに ε 展開は必要でない。繰り込み群理論はスケール則 (9) を導出するものであり、具体的に指数 ν や関数 F を計算する近似法の一つとして ε 展開があるということを強調しておく。

図1 浸透圧の濃度依存性

4. 準希薄溶液の理論

繰り込み群理論を適用する場合にも単純な摂動法はその基礎となる。準希薄溶液で濃度展開によらず u のみの展開を系統的に遂行できる方法として Edwards の方法がある⁹⁾。Edwards はモデル (1) を連続スカラー場 $\phi(\mathbf{r})$ で書きかえる。 $\phi(\mathbf{r})$ の物理的意味づけは難しいが $\phi(\mathbf{r})$ の n 体相互作用はガウス鎖の n 体相関関数で表現される。

繰り込み群理論かつ ε 展開でスケール関数を計算する処方箋を与えよう。(i) Edwards の流儀で得たい量を4次元の近傍で u 展開せよ。(ii) $\ln a$ 発散あるいは $1/\varepsilon$ 異常性を消すように繰り込み定数 Z_N , Z_u を決めよ。(8) 式から u の固定点の値が求まる。発散を除いた残りの項は a に依存しない ($a \rightarrow 0$)。このようにしてスケール関数が ε 展開の形で具体的に求まる。指数 ν は計算の過程の副産物として得られる。

5. 実験との比較

最近、スケール則の指数だけでなくスケール関数そのものを実験的に観測しようとする気運が高まりつつある^{4), 13)}。一方、われわれは4. の方法で浸透圧と相関距離の計算を行ってきた^{14)~16)}。これらと実験との比較を試みる。

図1は浸透圧の濃度依存性を示す。 X は c/c^* に比例する。ここに、 c^* は高分子鎖が互いに重なり始める濃度で $c^* \propto N^{-d\nu}$ で与えられる。実線が $O(\varepsilon)$ までの理論である¹⁵⁾。濃度が大きい極限ではスケール仮説から得られる $\partial \Pi / \partial c \sim X^{1/(d\nu-1)}$ を再現する。図ではより正確な ν の値 $\nu = 0.588$ を使って理論を補正してある。黒丸はポリスチレン系の光散乱から得られたデ

ータである¹³⁾。図2は相関距離 ξ の濃度依存性を与える¹⁵⁾。 $\partial\Pi/\partial c$ と同時に測定された ξ の値¹⁸⁾ も示してある。

図1, 2からわかるように理論と実験の一致は非常によい(図2でXが大きいところで少しずれがみられるが、理論は ϵ の1次までの近似計算であることを忘れてはならない)。理論ではXと c/c^* の間の比例定数を一義的に決められない。強調しておくがこのことは理論が不完全なためでなく、粗視化されたモデル(1)が不定の cut off a を含むことに起因する。実際、上の比例定数は non-universal な量であり、このような不定性にわずらわされず universal なスケーリング関数を取り出せる点に繰り込み群理論の威力がある。実験との比較では図1で比例定数を固定し、図2をプロットした。したがって、図2では adjust できるパラメーターは存在しない。

6. お わ り に

繰り込み群理論が高分子系に直接適用でき、スケール則を導出する非常に有力な手段であることがおわかりいただけたと思う。準希薄溶液の静的な問題ではあらゆる量の計算が原理的に可能である。すでに、散乱関数の表式も得られている¹⁵⁾。残されている問題の一つは動的スケール則をここで紹介した理論のレベルまで精密化することである。また、もっと濃度が大きい場合への移り変わりの繰り込み群のアプローチはほとんど手つかずの状態である。

今後、実験的にダイナミクスを含めてスケール則のさらに詳細な検証が行なわれるだろう。もちろん、実験と理論が常に一致する保障はない。もし、何か本質的なくい違いが明瞭になればそこから新しい発展が生まれる可能性がある。

最後に、私を高分子の研究に引込んで下さった大野克嗣氏に感謝する。氏からは多大のご教示、ご鞭撻をいただいた。5. は中西 章氏との共同研究に基づいている。紙数が尽きたので文献は最小限にとどめた。

参 考 文 献

1) P.G. de Gennes: Scaling Concepts in Poly-

図2 相関距離の濃度依存性

- mer Physics, Cornell Univ. (1979)
- 2) S-K. Ma: Modern Theory of Critical Phenomena, Benjamin (1976)
- 3) K.G. Wilson, J. Kogut: *Phys. Rep.*, **12**, 75 (1974)
- 4) I. Noda, N. Kato, T. Kitano, M. Nagasawa: *Macromolecules*, **14**, 668 (1981)
- 5) A. Knoll, L. Schäfer, T.A. Witten: *J. Physique*, **42**, 767 (1981)
- 6) T. Ohta, Y. Oono: *Phys. Lett.*, **89 A**, 460 (1982)
- 7) 配座空間繰り込み群理論は最初、希薄極限で導入された。Y. Oono: *J. Phys. Soc. Jpn*, **47**, 683 (1979)
- 8) Y. Oono: *J. Chem. Phys.*, **79**, 4629 (1983)
- 9) S.F. Edwards: *Proc. Phys. Soc.*, **88**, 265 (1966)
- 10) P.G. de Gennes: *Phys. Lett.*, **38 A**, 339 (1972)
J. des Cloizeaux: *J. Physique*, **36**, 281 (1975)
- 11) 大野克嗣: 高分子, **28**, 781 (1979)
- 12) D.J. Amit: Field Theory, the Renormalization Group, and Critical Phenomena, McGraw-Hill (1978)
- 13) P. Wiltzius, H.R. Haller, D.S. Cannell, D.W. Schaefer: *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1183 (1983)
- 14) T. Ohta, A. Nakanishi: *J. Phys.*, **16 A**, 4155 (1983)
- 15) A. Nakanishi, T. Ohta: *J. Phys. A* (投稿中)
- 16) 磁性体アナロジーによる同様な計算が行なわれている。L. Schäfer: 未公表