フラクタル表面のぬれ現象

Wetting Phenomena of Fractal Surfaces

恩田 智彦 花王(株)基礎科学研究所
Tomohiro ONDA

1. はじめに

清浄表面や単原子層エピタキシーなどの言葉にもあるとおり、表面はきれいであること、すなわち化学的成分が均一でしかも平滑であることが好まれる傾向がある。しかしながら、表面が種々の意味で不均一であるがゆえにもたらされる貴重な現象もまた存在する。本稿では、フラクタルについて簡単に言及した後、表面の幾何学的凹凸構造、特にフラクタル的な凹凸構造がもたらす、際立ったぬれ現象について紹介したい。

2. フラクタル表面

フラクタルとは、Mandelbrotによって名付けられた、非整数の次元をもつ図形の総称である¹⁾。といっても、座標軸の数(という自然数)で次元をとらえていた(筆者も含めた)多くの方々にとって、非整数の次元をイメージすることは容易ではないだろう。詳細は専門書^{1)~5)}に譲るとして、ここでは、非整数次元の本質を示唆する次の事実を紹介する。一次元の図形である線(線分)はある有限の長さを持っている。二次元の図形である面はある有限の面積を持っている。ところがたとえばコッホ曲線(図1)と呼ばれる1.26...次元の図形では、その長さは無限大であり、一方面積は零である;長さ(一次元測定)や面積(二次元測定)という量では、この図形を有限の値で特徴づけられないのである。

一般に、 $1 < D < 2$ の次元 D をもつフラクタル図形は、無限に入り組んだ折れ線の形をしている。それゆえ、その折れ線に沿って測った長さは無限大となるのである。一方、 $2 < D < 3$ の次元 D をもつフラクタル図形は、無限に凸凹した表面、あるいは、無数の孔のあいた多孔体の形をしている。したがって、それらの表面積は無限大となる。もちろん、自然界に存在するフラクタルは近似的にフラクタルであるにすぎず、それゆえ、長さや表面積が実際に無限大になることはないのだが、それでも非常に大きいことは確かである。

驚くことに、自然界には数多くのフラクタル図形が存

図1 コッホ曲線

在している:たとえば、海岸線、稲妻、川の分岐、すす、等々^{1)~7)}。高分子の世界でも、たとえば、高分子のつくる糸鞠状の構造は約1.6次元のフラクタルであるし⁸⁾、ピロールを電解酸化重合して得られるポリピロールの形状もフラクタルとなることが知られている⁹⁾。また、一般に臨界点近傍での相分離パターンはフラクタルとなりうる^{2)~5)}、¹⁰⁾。生体を高分子の一種と見ることが許されるならば、そこにも、肺や血管の構造、脳のしわ、木の枝分かれなど、数多くのフラクタル構造がみられる。

本稿では、フラクタル的な凹凸構造をもつ固体表面を考察対象にしよう。たとえば、断面が図1のコッホ曲線で与えられるような表面である。以下ではそのような表面をフラクタル表面と呼ぶことにし、そのぬれ性について考察していきたい。

3. ぬれ現象

固体表面の重要な性質として、液体に対するぬれ性がある。たとえば、ガラス面上に水滴を置くとぬれ広がるが、テフロン面上に置くと水滴は半球状となってはじかれる。この違いは、ガラスとテフロンの界面張力の違いに起因していることはご承知の通りである。すなわち、平らな固体表面上に置かれた液滴の接触角 θ は、一般に界面張力によって次のように定まる¹¹⁾:

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}} \quad (1)$$

この式はYoungの式として知られており、 α_{12} 、 α_{13} 、 α_{23} はそれぞれ固-液界面、固-気界面、気-液界面の界面張力である。

固体表面が同じ化学物質でできていても、その表面に液滴よりも小さい微細な凹凸があると、液滴の接触角 θ_r は平らな表面上での接触角 θ とは異なってくる。凹凸が少ない場合には、 θ_r は θ によって

$$\cos \theta_r = r \cos \theta \quad (2)$$

と表されることが知られている¹¹⁾。ここで r は表面積増倍因子であり、凹凸面の表面積が平らな面にくらべ何倍になったかを表す。この因子は1よりも大きいから、凹凸面上での液体の接触角 θ_r は、 $\theta > 90^\circ$ のときには θ より大きくなり、 $\theta < 90^\circ$ のときには逆に小さくなる。すなわち、固体表面の凹凸化によって、撥水的な表面はより

図2 疎水性フラクタル表面上の水滴¹⁴⁾

撥水的になり、親水的な表面はより親水的になるのである。

4. フラクタル表面のぬれ現象

前節で述べたように、固体表面のぬれ性はその「化学的性質」と「微細な凹凸構造」の二つの因子により決定される。フラクタル表面も一種の凹凸面であるから、フラクタル表面のぬれ性も基本的には(2)式で記述される。ただ、フラクタル表面は無限に大きい実表面積を有しており、それゆえ表面積増倍因子 r が非常に大きい。したがって、表面が撥水性物質でできている場合にはフラクタル表面は超撥水表面に、逆に親水性物質でできている場合には超親水表面となる^{12)~14)}。

ただし、フラクタルのように r が非常に大きい場合には、(2)式はそのままでは正しくない。実際、 r が大きくなり、右辺の絶対値が1を越えると、 θ_r はその式から定まらない。正しい式は、固-液界面に吸着する気相や、固-気界面に吸着する液相を考慮して初めて得られるのだが、詳細は文献に譲りたい^{13)~15)}。

実験的に得られた超撥水性フラクタル表面の一例を図2に示す^{13), 14)}。図2はアルキルケテンダイマー(AKD)表面上におかれた水滴(直径約2 mm)の写真であり、接触角 174° という超はっ水を実現した。AKDはワックスの一種であり、融点は $60\sim 70^\circ\text{C}$ で、撥水剤として通常用いられているフッ素を含有していない。そして、メカニズムは不明であるが、融液からの固化時にフラクタル的な凹凸構造を表面に形成する。実際、この物質を切断してその断面の電子顕微鏡写真(SEM)をとり、そこにbox counting法²⁾を適用して、表面のフラクタル次元を見積もったところ、 $D=2.29$ となっていた¹³⁾。なお、剃刀で削って平らにしたAKD表面の接触角はせいぜい 109° であり、ぬれ性に及ぼすフラクタル構造の影響の大きさがわかる。

5. おわりに

高分子を知らない筆者が、「(高分子の)不均一性とその解析」という特集の中でどの程度責任をはたせたか不安である。高分子の分野の方々に、工学的な現場からフラクタルの面白さをお伝えすることだけでもできていたらと願う。フラクタルの自己相似性、あるいは自己アフィン表面などに触れる余裕がなかったが、興味をお持ちの方は文献を参考いただきたい。

文 献

- 1) B. B. Mandelbrot: The Fractal Geometry of Nature, Freeman (1982); 広中平祐監, フラクタル幾何学, 日経サイエンス社 (1984)
- 2) 高安秀樹: フラクタル, 朝倉書店 (1986)
- 3) 高安秀樹他: フラクタル科学, 朝倉書店 (1987)
- 4) 森 肇他: ゆらぎ・カオス・フラクタル, 別冊数理解科学, サイエンス社 (1994)
- 5) T. Vicsek: Fractal Growth Phenomena, World Scientific (1989); 宮島佐介訳, フラクタル成長現象, 朝倉書店 (1990)
- 6) D. Avnir, D. Farin: *J. Chem. Phys.*, **79**, 3566 (1983)
- 7) D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer: *Nature*, **308**, 261 (1984)
- 8) J. P. Allen *et al.*: *Biophys. J.*, **38**, 299 (1982)
- 9) J. H. Kaufman, A. I. Nazzari, O. R. Melroy, A. Kapitulnik: *Phys. Rev.*, **B 35**, 1881 (1987)
- 10) 土井正男, 小貫 明: 高分子物理・相転移ダイナミクス, 岩波書店 (1992) 6章 6-3節
- 11) A. W. Adamson: Physical Chemistry of Surfaces, 5th ed., John Wiley & Sons (1990) Ch. X, Sec. 4
- 12) R. D. Hazlett: *J. Colloid and Interface Science*, **137**, 527 (1990)
- 13) T. Onda, *et al.*: *Langmuir*, 掲載予定
- 14) 恩田智彦, 四分一敬, 佐藤直紀, 辻井 薫: 応用物理, **64**, No. 8 (1995)
- 15) T. Onda, *et al.*: 投稿準備中

主任研究員, 工博
専門は物性理論(半導体混晶の熱・統計物理, 非線形光学, 相分離・相転移などの非線形・非平衡現象, 界面物理学)
(趣味)スポーツ(現在は見ること)