

つららと鍾乳石の表面上にできる ripple 構造と普遍性

名古屋大学大学院工学研究科 上之 和人 (kazuto Ueno)
Graduate School of Engineering, Nagoya University

1 はじめに

屋根雪の融解水で生じる軒先のつららは雪国ではよく目にする光景である。つららは薄い水の膜がその表面を流れ落ちることにより成長していく。流れ落ちる水の一部が凍り、残りはつららの先端から滴り落ちる。その際に、図 1 (a) (b) に示すようなリングを積み重ねたような波模様が発生する。天然のつららの測定結果によると、波模様の平均波長は約 9 mm であることが知られている [1, 2]。気温や気流の乱れがあるほうが波模様が発生しやすく [1, 2]、水の供給が止まり表面が乾いたつららや、気温が 0°C 以上に上がり融解中のつららには波模様は存在しないことが知られている [3]。

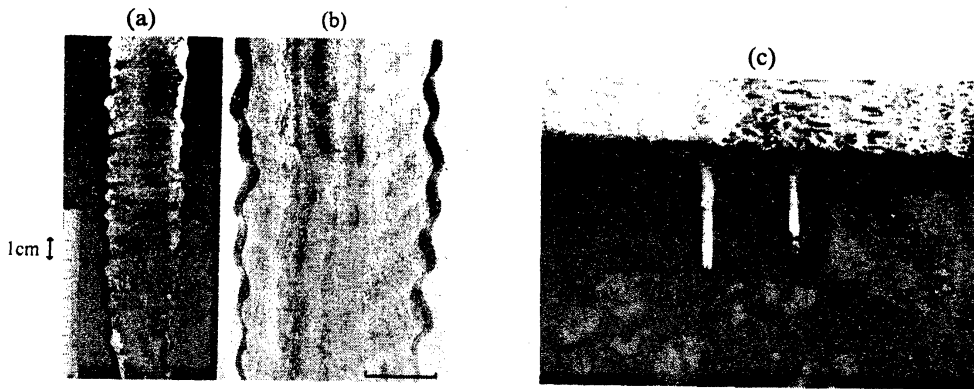


図 1 (a) つららの波模様. (b) 波模様をもつつららの鉛直断面の薄片写真. (前野氏提供) (c) コンクリートつららの波模様. (小西氏提供)

つららと鍾乳石の幾何学的形状に関する類似性はしばしば指摘されてきた [4, 5, 6, 7]。つららの場合は、潜熱が水膜を通して空気中に放出され氷が成長していくが、鍾乳石の場合は、水膜を通して二酸化炭素が空気中に放出され炭酸カルシウムが析出することによって成長する。図 1 (c) はコンクリートつららを示している。コンクリート表層にできた炭酸カルシウムが酸性の水に溶け、滴下するうち二酸化炭素が放出されて炭酸カルシウムが再び析出することでコンクリートつららができると考えられている。氷のつららの半径の成長速度は外気温や風の影響で変化するが、約 10^{-6} m/s のオーダーなので 2, 3 時間で 2 ~ 3 cm 成長する [2]。それに対して 鍾乳石は、1 年間に 1 ~ 0.25 mm, 1 cm のびるのに 10 年もかかり、氷のつららの成長速度に比べると桁違いに遅い。しかし、コンクリートつららの成長速度は鍾乳石のそれに比べると異様なまでに速い。その理由のひとつとして、鍾乳石とコンクリートつららの生成される周りの環境の違いが挙げられる。鍾乳石のできる鍾乳洞内は湿度が高く一年を通して内部の気温が大きく変化することもない。また、内部はほとんど風もないので二酸化炭素や水分が放出しやすい環境とはいえない。一方、コンクリートつららのできる環境は、極めて外気によく触れるために、湿度や気温、風の強弱などの変化を受けやすい。特に、晴れた風のある日は空気も乾燥しており、二酸化炭素や水分が比較的放出されやすい。このように氷のつらら、鍾乳石、コンクリートつららの成長速度は極端に違うのだが、注目すべき点は、鍾乳石や図 1 の右側に示すコンクリートつららも、氷のつらら

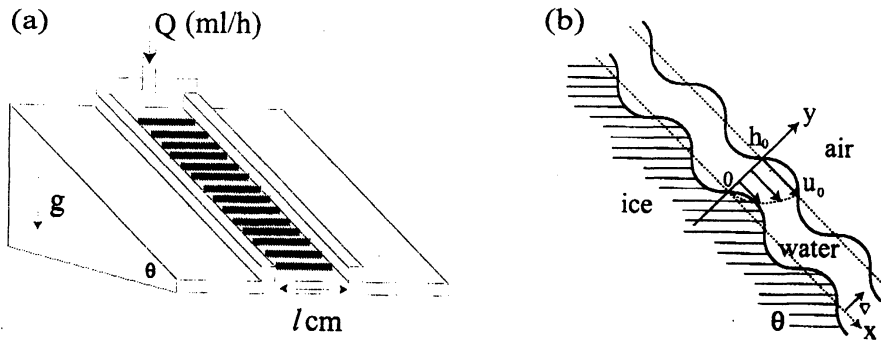


図2 (a) 木製の樋の上を流れ落ちる過冷却水の液膜からの氷の成長の模式図。一様間隔の影の部分は氷結晶の周期的な波模様を表す。(b) 角度 θ の傾斜面の垂直断面 (x, y) の模式図。

らと同じように表面は薄い水膜で覆われていて、成長する際にセンチメートルスケールの波模様が形成されることである。

つららの波模様は昔から多くの人に気づかれていたが [8], その形成機構は長い間謎であった。最近, 小川-古川によつてはじめてつららの波模様形成の理論的モデルが展開された [9, 10]。その後, 彼らとは全く異なるメカニズムが著者によつて提唱され, 両モデルで得られた結果と実際の実験や観察結果との比較がなされた [11, 12]。以下では, 最初に, 氷のつららの波模様形成に対する著者の理論的モデルから得られた結果を簡単に紹介する。次に, つららとの類似性から鍾乳石の波模様形成に対する理論的枠組みを展開する。氷のつららの波模様形成に関する理論の詳細な計算, 形成メカニズムの物理的説明, 小川-古川モデルとの違いについては文献 [13, 14] などとも参照されたい。

2 つららの波模様

2.1 支配方程式

波模様の形成はつららに特有のものではないことが知られている。図 2 (a) に示すような装置を $-8 \pm 1^\circ \text{C}$ の低温実験室内に設定し, 傾斜角 θ , 長さ 60 cm , 幅 $l = 3 \text{ cm}$ の木製の樋に, 上から $Q = 160 \text{ ml/h}$ の割合で 0°C の水を流して凍結させる実験が行われた [3]。その際にもセンチメートルスケールの氷の波模様が形成された。以下の理論的解析は, 図 2 (b) に示すように, 2次元の垂直平面 (x, y) 内に限定する。 x 軸は斜面の方向に平行であり, y 軸はそれに垂直な方向である。 $y = 0$ は, 結晶の平均の成長速度 \bar{V} で動く座標系から見たときの平坦な固液界面の位置とする。本来は, ある有限の厚みをもつ基盤の上に結晶が成長していくわけだが, 簡単のため, 最初から基盤は考えずに結晶領域は半無限遠に広がっていると仮定する。

\bar{V} で固液界面とともに動く座標系での, 液体, 結晶, 空気内の温度 T_l, T_s, T_a の方程式は, それぞれ,

$$\frac{\partial T_l}{\partial t} + u \frac{\partial T_l}{\partial x} + v \frac{\partial T_l}{\partial y} = \kappa_l \left(\frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_l}{\partial y^2} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} - \bar{V} \frac{\partial T_i}{\partial y} = \kappa_i \left(\frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_i}{\partial y^2} \right) \quad (i = s, a), \quad (2)$$

で与えられる。ここで, t は時刻, $\kappa_l, \kappa_s, \kappa_a$ は, それぞれ, 液体, 結晶, 空気の熱拡散係数である。(1) 式の u, v は, 重力の作用のもとで, 角度 θ の傾斜面を流れ落ちる液体の x, y 方向の流速であり, 次の Navier-Stokes 方

程式

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_l} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + g \sin \theta, \quad (3)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_l} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) - g \cos \theta \quad (4)$$

に従い、連続の方程式 $\partial u/\partial x + \partial v/\partial y = 0$ を満たす。ここで、 p は圧力、 ρ_l 、 ν はそれぞれ液体の密度、動粘性係数である。

2.2 境界条件

変形した固液界面を $y = \zeta(t, x)$ とする。固液界面で温度の連続性を課すと、 $T_l|_{y=\zeta} = T_s|_{y=\zeta}$ となる。固液界面での熱流の保存則から、 $L(\bar{V} + \partial\zeta/\partial t) = K_s \partial T_s/\partial y|_{y=\zeta} - K_l \partial T_l/\partial y|_{y=\zeta}$ となる。ここで、 L は単位体積あたりの潜熱、 K_s 、 K_l は結晶と液体の熱伝導度である。一方、変形した気液界面を $y = \xi(t, x)$ とする。気液界面での温度の連続性を、 $T_l|_{y=\xi} = T_a|_{y=\xi} = T_{la}$ とする。ここで、 T_{la} は気液界面でのある温度である。 K_a を空気の熱伝導度とすると、気液界面での熱流の保存則から、 $-K_l \partial T_l/\partial y|_{y=\xi} = -K_a \partial T_a/\partial y|_{y=\xi}$ となる。これらを、熱力学的境界条件と呼ぶことにする。

液膜内の流れの両方の速度成分は、固液界面上で $u|_{y=\zeta} = 0$ 、 $v|_{y=\zeta} = 0$ でなければならない。ここでは結晶と液体の密度差により誘起される流れは無視することにする。気液界面上での運動学的条件は、 $\partial\xi/\partial t + u|_{y=\xi} \partial\xi/\partial x = v|_{y=\xi}$ である。自由表面上ではシアーストレスはゼロなので、 $\partial u/\partial y|_{y=\xi} + \partial v/\partial x|_{y=\xi} = 0$ となる。また、ノーマル方向のストレスの連続性から、 $-p|_{y=\xi} + 2\rho_l \nu \partial v/\partial y|_{y=\xi} - \gamma \partial^2 \xi/\partial x^2 = -P_0$ となる。ここで、最後の式の第3項目は気液界面の表面張力 γ により誘起されたストレスであり、 P_0 は大気圧である。これらを、流体力学的境界条件と呼ぶことにする。

2.3 線形安定性解析

2.3.1 摂動

以下の解析では、水の動粘性係数 $\nu = 1.8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 、密度 $\rho_l = 1.0 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$ 、熱拡散係数 $\kappa_l = 1.3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 、気液界面の表面張力 $\gamma = 7.6 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 、氷と水の熱伝導度の比 $n \equiv K_s/K_l = 3.92$ の値を使う。

T_l 、 T_s 、 T_a 、 u 、 v 、 p を、次のようにバーの付いた定常な非摂動部分とプライムの付いた摂動部分に分割する： $T_l = \bar{T}_l + T'_l$ 、 $T_s = \bar{T}_s + T'_s$ 、 $T_a = \bar{T}_a + T'_a$ 、 $u = \bar{U} + u'$ 、 $v = \bar{v} + v'$ 、 $p = \bar{P} + p'$ 。非摂動部分の \bar{U} の解は、図 2 (b) に示すようなパラボラ型のシア一流れ $\bar{U}(y) = u_0 \{2y/h_0 - (y/h_0)^2\}$ となる [15]。ここで、 $u_0 = gh_0^2 \sin \theta / (2\nu)$ は自由表面での最大流速である。このとき、単位時間当たりの体積流量 Q は、 $Q = l \int_0^{h_0} dy \bar{U}(y) = 2u_0 h_0 l / 3$ となる。これより、 $h_0 = [2\nu / (g \sin \theta)]^{1/3} [3Q / (2l)]^{1/3}$ 、 $u_0 = [g \sin \theta / (2\nu)]^{1/3} [3Q / (2l)]^{2/3}$ と表すことができる。レイノルズ数を $Re \equiv u_0 h_0 / \nu = 3Q / (2l\nu)$ で定義する。 Re は単位幅単位時間当たりの体積流量 Q/l のみに依存し θ には依存しないことに注意する。 $Q = 160 \text{ ml/h}$ 、 $l = 3 \text{ cm}$ の値に対して、 Re の値は約 1.24 であり斜面上の流れは層流とみなしてよい。一方、 h_0 、 u_0 は、 Q/l のみでなく θ にも依存する。 $\theta = \pi/2$ のとき、上の Q 、 l の値に対して、 $h_0 \sim 93 \mu\text{m}$ 、 $u_0 \sim 2.4 \text{ cm/s}$ となる。

図 1 (a) や図 2 (a), (b) に示すように、氷の波模様は主に x 方向に変化しているので、初期の平坦な固液界面に摂動 $\zeta(t, x) = \zeta_k \exp[\sigma t + ikx]$ を与える。ここで k は波数、 $\sigma = \sigma_r + i\sigma_i$ であり、 σ_r 、 $v_p \equiv -\sigma_i/k$ はそれぞれ固液界面の揺らぎの成長率、位相速度を表す。 ζ_k は固液界面の微小振幅であり、以下では ζ_k の 1 次までを考慮した線形安定性解析を行う。この固液界面の摂動に対して、気液界面、液体、結晶、空気、流れ関数、圧力の摂動が次のような形に書けると仮定する： $\xi(t, x) - h_0 = \xi_k \exp[\sigma t + ikx]$ 、 $T'_l(t, x, y) = g_l(y) \exp[\sigma t +$

$ikx]$, $T'_s(t, x, y) = g_s(y) \exp[\sigma t + ikx]$, $T'_a(t, x, y) = g_a(y) \exp[\sigma t + ikx]$, $\psi'(t, x, y) = F(y) \exp[\sigma t + ikx]$, $p'(t, x, y) = \Pi(y) \exp[\sigma t + ikx]$. ここで, ξ_k , g_l , g_s , g_a , F , Π は摂動部分の振幅であり ζ_k のオーダーであると仮定する. 連続の方程式から, u' , v' は次のように流れ関数の摂動部分から求めることができる: $u' = u_0 \partial \psi' / \partial y$, $v' = -u_0 \partial \psi' / \partial x$.

2.3.2 流れ関数の摂動部分の振幅の近似解

つららの表面上に観測される波模様の波長に対して液膜の平均の厚さ h_0 は非常に小さいので, 長波長近似を使うことができる [16]. このとき, $\mu \equiv kh_0$ という無次元量を定義し, μ に関して 2 次以上の項を無視することにする. また, 固液界面の摂動のゆっくりした時間変化に対して, 液膜内の流れ場の摂動の時間変化は非常に速いので ψ' の時間変化を無視することができる. その結果, (3), (4) 式の摂動部分から, 次の Orr-Sommerfeld 方程式

$$\frac{d^4 f}{dy_*^4} = i\mu Re \left\{ (2y_* - y_*^2) \frac{d^2 f}{dy_*^2} + 2f \right\} \quad (5)$$

を得ることができる. ここで, $y_* = y/h_0$ とし, $F(y_*) = f(y_*)\zeta_k$ とおいた. 流体力学的境界条件を $y_* = 0$ と $y_* = 1$ で線形化したものを使うと, (5) 式の近似解は,

$$f(y_*) = -2y_* + \frac{3(2-i\alpha)}{6-i\alpha} y_*^2 + \frac{i\alpha}{6-i\alpha} y_*^3 + \mu Re \left\{ \frac{-96\alpha - 8i\alpha^2}{105(6-i\alpha)^2} y_*^2 + \frac{4i\alpha^2}{35(6-i\alpha)^2} y_*^3 + \frac{\alpha}{15(6-i\alpha)} y_*^5 - \frac{\alpha}{30(6-i\alpha)} y_*^6 + \frac{\alpha}{210(6-i\alpha)} y_*^7 \right\} \quad (6)$$

となる. ここで,

$$\alpha = \frac{\mu Re \cos \theta}{F^2} + \mu^3 Re W = 2 \cot \theta h_0 k + \frac{2}{\sin \theta} a^2 h_0 k^3 \quad (7)$$

は, 重力と表面張力による復元力を表し [16], $F = u_0/(gh_0)^{1/2}$ はフルード数, $W = \gamma/(\rho_l h_0 u_0^2)$ はウェーバー数, $a = [\gamma/(\rho_l g)]^{1/2}$ は気液界面の表面張力 γ に関係した毛管長である [15]. $Q = 160$ ml/h, $l = 3$ cm, $\theta = \pi/2$ のとき, $F \sim 0.79$, $W \sim 1.42 \times 10^3$ の値をとる. W の値は非常に大きいので, (7) 式の μ^3 の項は無視せずに残した. f が決まると, 流体力学的境界条件のひとつから気液界面の振幅 ξ_k と固液界面の振幅 ζ_k の関係,

$$\xi_k = -f|_{y_*=1} \zeta_k = \left\{ \frac{6}{6-i\alpha} + \mu Re \frac{24\alpha}{35(6-i\alpha)^2} \right\} \zeta_k \quad (8)$$

を知ることができる.

2.3.3 液膜内の温度の摂動部分の振幅の近似解

両界面が平坦のとき, 境界条件 $\bar{T}_l|_{y=0} = T_m$, $\bar{T}_l|_{y=h_0} = T_{la}$ を課すと, (1) 式 of 非摂動部分の方程式の解は, $\bar{T}_l(y) = T_m - \bar{G}_l y$ となる. ここで, T_m は界面が平坦のときの融点温度であり, $\bar{G}_l = -d\bar{T}_l/dy|_{y=0} = (T_m - T_{la})/h_0$ は液膜内の非摂動部分の温度勾配を表す. T'_l , ψ' を (1) 式の摂動部分の方程式に代入する. ψ' の時間変化を無視できたのと同じ理由で T'_l の時間変化を無視することができる. その結果, 長波長近似のもとで, 液膜内の温度揺らぎの振幅 g_l の方程式は,

$$\frac{d^2 g_l}{dz^2} - i\mu Pe(1-z^2)g_l = i\mu Pe f(z)\bar{G}_l \zeta_k \quad (9)$$

となる. ここで, $y_* = 1-z$ の変数変換を行った. また, $Pe \equiv u_0 h_0 / \kappa_l = 3Q/(2l\kappa_l)$ は最大流速 u_0 に関連したペクレ数であり, レイノルズ数 Re と同様に Q/l のみに依存し θ には依存しないことに注意する.

熱力学的境界条件を $y_* = 0$ と $y_* = 1$ で線形化したものを使うと, (9) 式の近似解は,

$$g_l(z) = \left[-f|_{z=0} \{ \phi_1(z) + \mu\phi_2(z) \} + i\mu Pe \int_0^z \{ \phi_2(z)\phi_1(z') - \phi_1(z)\phi_2(z') \} f(z') dz' \right] \bar{G}_l \zeta_k \equiv H_l(z) \bar{G}_l \zeta_k \quad (10)$$

となる. ここで, $\phi_1(z)$, $\phi_2(z)$ は (9) 式の同次解であり, μPe で展開すると,

$$\phi_1(z) = 1 + i \left(\frac{1}{2} z^2 - \frac{1}{12} z^4 \right) \mu Pe + \left(-\frac{1}{24} z^4 + \frac{7}{360} z^6 - \frac{1}{672} z^8 \right) (\mu Pe)^2 + \dots, \quad (11)$$

$$\phi_2(z) = z + i \left(\frac{1}{6} z^3 - \frac{1}{20} z^5 \right) \mu Pe + \left(-\frac{1}{120} z^5 + \frac{13}{2520} z^7 - \frac{1}{1440} z^9 \right) (\mu Pe)^2 + \dots \quad (12)$$

となる.

2.3.4 分散関係式

T'_l , T'_s を, 固液界面での熱流の保存則の式に代入し, $y = 0$ で線形化すると, 固液界面の揺らぎに対する分散関係式

$$\sigma = \frac{\bar{V}}{h_0} \left\{ \frac{dH_l}{dz} \Big|_{z=1} + n\mu(H_l|_{z=1} - 1) \right\} \quad (13)$$

を得る. ここで, $n = K_s/K_l$ である. $Q = 160$ ml/h, $l = 3$ cm, $\theta = \pi/2$ のとき, つららの表面上に出来る約 1 cm の波模様の波長に対しては μPe の値は $O(1)$ となるので, ϕ_1 , ϕ_2 を μPe に関して高次まで展開する必要がある. しかし, (11), (12) 式が示すように, μPe に関する高次の項の係数の値は低次のそれに比べると非常に小さいので 1 次までの展開で十分である. また同じ Q , l の値に対して Re の値は $O(1)$ となるので, μRe の値は非常に小さい. そのために (6), (8) 式の中の μRe の付いた項は無視してもかまわない. これらの近似式を用いると, σ の実部と虚部から, 固液界面の成長率, 位相速度として

$$\sigma_r = \frac{\bar{V}}{h_0} \left[\frac{-\frac{3}{2}\alpha(\mu Pe) + \mu \{ 36 - \frac{3}{2}\alpha(\mu Pe) \}}{36 + \alpha^2} + n\mu \frac{-\frac{7}{10}\alpha(\mu Pe) - \alpha^2 + \mu \{ 36 - \frac{7}{10}\alpha(\mu Pe) \}}{36 + \alpha^2} \right], \quad (14)$$

$$v_p = -\frac{\bar{V}}{\mu} \left[\frac{-\frac{1}{4}\alpha^2(\mu Pe) + \mu \{ 6\alpha + 9(\mu Pe) \}}{36 + \alpha^2} + n\mu \frac{6\alpha - \frac{7}{60}\alpha^2(\mu Pe) + \mu \{ 6\alpha + \frac{21}{5}(\mu Pe) \}}{36 + \alpha^2} \right] \quad (15)$$

が得られる.

(14), (15) 式には, 特徴的な長さスケールとして液膜の平均の厚さ h_0 や毛管長 a , 重要な無次元パラメータとしてペクレ数 Pe が含まれている. Q , l , θ の値を変えることによって h_0 や Pe の値は変化するが, ここでは Q , l に関しては, 松田の実験 [3] で使われたのと同じ値, $Q = 160$ ml/h, $l = 3$ cm を使う. 図 3 (a), (b) の実線は, $\theta = \pi/2$ のときの, (14), (15) 式を示している. ここで, $\bar{V} = 10^{-6}$ m/s [2] の値を使った. 外気温を変えることによって \bar{V} の値は変化する所以 σ_r の値は変化する. しかし, σ_r が最大値をとる波数から決定した波模様の特徴的な波長 λ_{\max} の値は変化しないことに注意する. \bar{V} の値が変わると, 波模様が現れてくる時間が変わるだけである. このことが, つららの波模様の波長が外気温にはよらないという普遍性の表れと考えられる.

図 1 (b) は, 波模様をもつつららの鉛直断面の薄片写真である. つらら内部の気泡は帯状の群をなしており, 水膜に溶解していた空気が凍結の際気泡となつてとりこまれた跡を示している. それぞれの気泡群は波模様と同じ波長で並んでおり, 各々の気泡群の位置はつららが太くなるとともに上方に移動していること, および気泡群がつらら表面の凸部上方で氷に捕りこまれているのがわかる [1, 2]. この気泡群の存在と配列の仕方および細かな結晶粒の存在から, つららの波模様の凸部上方では氷の成長が他より速いと考えられている. この観察結果は, 初期の平坦な固液界面 (氷-水) は形態不安定を起し波模様を形成するだけでなく上方に移動する

ことを示唆している。実際に、図 3 (b) の実線から、図 3 (a) で σ_r が最大値をとる波数のときの v_p の値は約 $-0.6\bar{V}$ となる。負の符号は、固液界面が主流方向に対して反対方向に動くことを意味し、このことは、氷の中に捕りこまれた気泡群が上方に移動していることを示唆している図 1 (b) と矛盾していない。

図 3 (c) は、 λ_{\max} の $\sin \theta$ 依存性を示している。●が (14) 式に含まれている $\sin \theta$ や $\cot \theta$ の値を変えたときに得られた結果であり、松田の実験結果■ [3] とよく合っている。一方、▲は小川-古川モデルによって得られた成長率から計算した結果である。また彼らのモデルから得られた波模様の位相速度は、つららの半径の平均速度のおよそ半分の速度で下の方向に移動することを予測している。これは著者の結果や図 1 (b) の観察結果が示唆するのとは反対方向である。

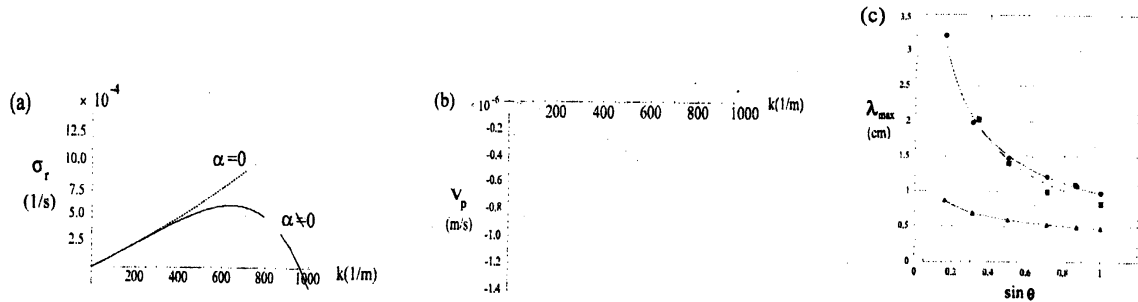


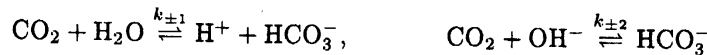
図 3 $\bar{V} = 10^{-6}$ m/s, $Q = 160$ ml/h, $l = 3$ cm, $\theta = \pi/2$ のとき, (a) 成長率 σ_r の波数 k 依存性. 実線, 点線は (14) 式でそれぞれ $\alpha \neq 0$, $\alpha = 0$ の場合を示す. (b) 位相速度 $v_p = -\sigma_i/k$ の波数 k 依存性. (c) $Q = 160$ ml/h, $l = 3$ cm のとき, λ_{\max} の $\sin \theta$ 依存性. ■: 実験 [3], ▲: 小川-古川モデル [9], ●: 著者のモデル [11].

3 鍾乳石の波模様

鍾乳洞の中では、二酸化炭素を含む水が石灰岩の割れ目に入り染み込み、石灰岩を溶かして洞穴の割れ目から出てくる。 $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ という反応で炭酸カルシウムが、炭酸水素イオンとして溶けてしまう。普通、鍾乳石が形成されるときは上の反応が逆に起こって、すなわち、水溶液から二酸化炭素が放出されて炭酸カルシウムが析出する次の反応、 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ が起こっていると考えられている [17].

3.1 支配方程式

鍾乳石の成長過程で最も遅い化学反応は、



である [5, 6]. 他の化学反応は、上の反応に比べると非常に速くて平衡状態にあると考えられている。結晶表面に析出する CaCO_3 の各々の分子に対して、上の化学反応を経て、 CO_2 の 1 分子が生成される。従って、化学反応による CO_2 の局所生成率は、 $R_{\text{CO}_2} = k_-[\text{HCO}_3^-] - k_+[\text{CO}_2]$ と表せる。ここで、 $k_- \equiv k_{-1}[\text{H}^+] + k_{-2}$, $k_+ \equiv k_{+1} + k_{+2}[\text{OH}^-]$ で定義された反応定数である。鍾乳洞内の水の pH の典型的な値は約 9 である。このとき k_+ の値は約 0.1 s^{-1} となり、化学反応に要する時間は約 10 s となる。一方、 $[\text{CO}_2]$ の液膜内での拡散の特徴的な時間は $\tau_d = h_0^2/D_l \sim 0.1 \text{ s}$ となり上の化学反応の時間に比べると非常に短い。ここで、 $D_l \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ は液膜内での二酸化炭素の拡散係数である。従って、化学反応によって $[\text{CO}_2]$ が減少する前に液膜から大気中へと放出されるので、液膜内の流れに垂直な方向の平均の $[\text{CO}_2]$ の変化は非常に小さいとみなしてもい

い [5, 6].

液膜中の二酸化炭素の濃度を $C_l \equiv [\text{CO}_2]_l$ とすると, (1) 式の温度場 T_l の代わりに

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} + u \frac{\partial C_l}{\partial x} + v \frac{\partial C_l}{\partial y} = D_l \left(\frac{\partial^2 C_l}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_l}{\partial y^2} \right) + k_- [\text{HCO}_3^-] - k_+ C_l \quad (16)$$

となる. ここで, 右辺の最後の 2 項が R_{CO_2} を表し, (16) 式は流れ下での反応拡散系を表す方程式となる [5, 6]. u, v は, (3), (4) 式と連続の方程式を満たす. 空気中の二酸化炭素の濃度を $C_a \equiv [\text{CO}_2]_a$ とすると, (2) 式の温度場 T_a の代わりに

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} - \bar{V}^c \frac{\partial C_a}{\partial y} = D_a \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_a}{\partial y^2} \right) \quad (17)$$

となる. ここで, \bar{V}^c は CaCO_3 の析出速度である. また, $D_a \sim 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ は空気中での二酸化炭素の拡散係数であり, 空気中には流れはないものと仮定する.

3.2 境界条件

鍾乳石やコンクリートつららも薄い水の膜がその表面を流れ落ちることにより成長していくので, 流体力学的境界条件は, つららの場合と同じである. 違いは, 温度場についての境界条件を, 二酸化炭素の濃度場についての境界条件に変更するだけである. 固液界面上での二酸化炭素の質量の保存則から, $(\bar{V}^c + \partial \zeta / \partial t) / v_m^c = -D_l \partial C_l / \partial y|_{y=\zeta}$ となる. ここで, $v_m^c \text{ m}^3/\text{mol}$ は CO_2 のモル体積である. 気液界面上では, 液膜中の二酸化炭素の濃度は大気中の二酸化炭素の濃度に比例しなければならないという条件から $C_l|_{y=\xi} = H C_a|_{y=\xi}$ となる. ここで, H はヘンリー係数である. 気液界面上での二酸化炭素の質量の保存則から, $-D_l \partial C_l / \partial y|_{y=\xi} = -D_a \partial C_a / \partial y|_{y=\xi}$ となる.

3.3 線形安定性解析

3.3.1 摂動

液膜中と空気中の CO_2 の濃度を, それぞれ, $C_l = \bar{C}_l + C'_l$, $C_a = \bar{C}_a + C'_a$ によりバーのついた定常な非摂動部分とプライムのついた摂動部分に分割し, $C'_l(t, x, y) = A_l(y) \exp[\sigma t + ikx]$, $C'_a(t, x, y) = A_a(y) \exp[\sigma t + ikx]$ を仮定する. ここで, A_l, A_a は摂動部分の振幅であり ζ_k のオーダーであると仮定する. u, v, p についてはつららの場合と同じである.

3.3.2 液膜内の CO_2 の濃度の摂動部分の振幅の近似解

両界面が平坦のとき, 境界条件 $\bar{C}_l|_{y=0} = C_0$, $\bar{C}_l|_{y=h_0} = H C_{l,a}$ を課すと, (16) 式 of の非摂動部分の方程式の解は, $\bar{C}_l(y) = C_0 - \bar{G}_l^c y$ となる. ここで, C_0 は界面が平坦のときの平衡濃度であり, $\bar{G}_l^c = -d\bar{C}_l/dy|_{y=0} = (C_0 - H C_{l,a})/h_0$ は液膜内の非摂動部分の濃度勾配を表す. C'_l, ψ' を (16) 式の摂動部分の方程式に代入する. C'_l の時間変化を無視すると, 長波長近似のもとで, 液膜内の濃度揺らぎの振幅 A_l の方程式は,

$$\frac{d^2 A_l}{dz^2} - i \mu Pe^c (1 - z^2) A_l = i \mu Pe^c f(z) \bar{G}_l^c \zeta_k \quad (18)$$

となる. ここで, $Pe^c \equiv u_0 h_0 / D_l = 3Q / (2l D_l)$ で定義されたペクレ数である. 前のペクレ数 Pe との違いは, κ_l が D_l に置き換わっただけである. (18) 式の一般解は,

$$A_l(z) = B_1^c \phi_1^c(z) + B_2^c \phi_2^c(z) + i \mu Pe^c \bar{G}_l^c \zeta_k \int_0^z \{ \phi_2^c(z) \phi_1^c(z') - \phi_1^c(z) \phi_2^c(z') \} f(z') dz' \quad (19)$$

と表せる. ここで, B_1^c, B_2^c は未定定数であり, $\phi_1^c(z), \phi_2^c(z)$ は (18) 式の同次解であり, μPe^c で展開すると,

$$\phi_1^c(z) = 1 + i \left(\frac{1}{2} z^2 - \frac{1}{12} z^4 \right) \mu Pe^c + \left(-\frac{1}{24} z^4 + \frac{7}{360} z^6 - \frac{1}{672} z^8 \right) (\mu Pe^c)^2 + \dots, \quad (20)$$

$$\phi_2^c(z) = z + i \left(\frac{1}{6}z^3 - \frac{1}{20}z^5 \right) \mu Pe^c + \left(-\frac{1}{120}z^5 + \frac{13}{2520}z^7 - \frac{1}{1440}z^9 \right) (\mu Pe^c)^2 + \dots \quad (21)$$

となる。

\bar{V}^c の値は非常に小さいので (17) 式の \bar{V}^c を含んだ項は無視できる。境界条件 $\bar{C}_a|_{y=h_0} = C_{la}$, $\bar{C}_a|_{y=h_0+l_a^c} = C_\infty$ のとき, (17) 式の C_a の非摂動部分の方程式の気液界面近傍の解は, $\bar{C}_a(y) = C_{la} - \bar{G}_a^c(y - h_0)$ と表せる。ここで, $\bar{G}_a^c = -d\bar{C}_a/dy|_{y=h_0} = (C_{la} - C_\infty)/l_a^c$ は $y = h_0$ での空気中の非摂動部分の濃度勾配を表し, l_a^c は $y = h_0$ からの距離とする。(17) 式の C_a の摂動部分の方程式から, 空気中での濃度揺らぎは気液界面から十分離れるとゼロになるという条件と C_a' の時間変化は無視できる近似を使うと, 空気内の濃度揺らぎの振幅の解は $A_a(y) = C_{ka} \exp[-k(y - h_0)]$ となる。ここで, C_{ka} は空気中の濃度の摂動部分の振幅である。

$y = h_0$ で $C_l|_{y=\xi} = HC_a|_{y=\xi}$ を線形化すると, ξ_k の 0 次のオーダーで, $C_l|_{y=h_0} = HC_a|_{y=h_0} = HC_{la}$ となり, ξ_k の 1 次のオーダーで, $-\bar{G}_l^c \xi_k + B_1^c = -\bar{G}_a^c \xi_k + C_{ka} = 0$ となる。ここで, $\phi_1^c|_{z=0} = 1$, $\phi_2^c|_{z=0} = 0$ より $A_l|_{z=0} = B_1^c$ となることを使った。次に, $y = h_0$ で $-D_l \partial C_l / \partial y|_{y=\xi} = -D_a \partial C_a / \partial y|_{y=\xi}$ を線形化すると, ξ_k の 0 次のオーダーで, $D_l \bar{G}_l^c = D_a \bar{G}_a^c$ となり, ξ_k の 1 次のオーダーで, $D_l B_2^c = \mu D_a C_{ka}$ となる。ここで, $d\phi_1^c/dz|_{z=0} = 0$, $d\phi_2^c/dz|_{z=0} = 1$ より $dA_l/dz|_{z=0} = B_2^c$ となることを使った。これらの関係式から, $B_1^c = \bar{G}_l^c \xi_k$, $B_2^c = \mu B_1^c$ となり, 最終的に (18) 式の近似解は,

$$A_l(z) = \left[-f|_{z=0} \{ \phi_1^c(z) + \mu \phi_2^c(z) \} + i \mu Pe^c \int_0^z \{ \phi_2^c(z) \phi_1^c(z') - \phi_1^c(z) \phi_2^c(z') \} f(z') dz' \right] \bar{G}_l^c \zeta_k \equiv H_l^c(z) \bar{G}_l^c \zeta_k \quad (22)$$

となる。

3.3.3 分散関係式

C_l' を固液界面での二酸化炭素の質量の保存則の式に代入し, $y = 0$ で線形化すると, ζ_k の 0 次のオーダーで, $\bar{V}^c/v_m^c = D_l \bar{G}_l^c$ となり, ζ_k の 1 次のオーダーで,

$$\frac{1}{v_m^c} \sigma = \frac{1}{h_0} D_l \bar{G}_l^c \left. \frac{dH_l^c}{dz} \right|_{z=1} \quad (23)$$

を得る。 $D_l \bar{G}_l^c = \bar{V}^c/v_m^c$ の関係を使うと, 固液界面の揺らぎに対する分散関係式は,

$$\sigma = \frac{\bar{V}^c}{h_0} \left. \frac{dH_l^c}{dz} \right|_{z=1} \quad (24)$$

となる。 σ の実部と虚部から, 固液界面の成長率, 位相速度として

$$\sigma_r = \frac{\bar{V}^c}{h_0} \left[\frac{-\frac{3}{2}\alpha(\mu Pe^c) + \mu \{ 36 - \frac{3}{2}\alpha(\mu Pe^c) \}}{36 + \alpha^2} \right], \quad (25)$$

$$v_p = -\frac{\bar{V}^c}{\mu} \left[\frac{-\frac{1}{4}\alpha^2(\mu Pe^c) + \mu \{ 6\alpha + 9(\mu Pe^c) \}}{36 + \alpha^2} \right] \quad (26)$$

が得られる。

4 おわりに

鍾乳石の表面上にできる波模様も, つららと同様に, 自由表面をもつ薄いシアー流れ下での界面成長における形態不安定性の問題としてとらえてみた。つららの表面や鍾乳石の表面を流れ落ちる液膜からの界面成長過程で起こる波模様の波長を線形安定性解析より調べた。固液界面の変形波長に依存して気液界面に作用する重力と表面張力による復元力の大きさが変化するので気液界面の形が変化する。このように境界が変化する

液膜内の流れ場が変化する。それに伴って、液膜内の温度揺らぎの場や二酸化炭素の濃度揺らぎの場はその流れ場の変化の影響を受ける。その結果得られた分散関係式には、重要な無次元パラメーターとして、それぞれ $Pe = 3Q/(2l\kappa_l)$, $Pe^c = 3Q/(2lD_l)$ が含まれている。波模様の波長を決定しているのは Q/l の値である。両者の成長率や位相速度の大きさの違いは、 \bar{V} や \bar{V}^c の大きさの違いとなって現れるが、波模様の波長には関係しない。そのため、つららや鍾乳石に対して Q/l の値が同程度であれば、両者とも波模様の波長がセンチメートルスケールである可能性がでてくる。この定量的な解析は今後の課題である [18].

謝辞：図 1 (a), (b) の写真を提供して下さった前野紀一先生, 図 1 (c) の写真を提供して下さった小西哲郎先生に感謝します。

参考文献

- [1] 前野紀一, 高橋庸哉, “つららの研究 II”, 低温科学, 物理篇, **43**, 139 (1984).
- [2] N. Maeno, L. Makkonen, K. Nishimura, K. Kosugi, and T. Takahashi, “Growth rates of icicles”, *J. Glaciol.* **40**, 319 (1994).
- [3] S. Matusda, “Experimental study on the wavy pattern of icicle’s surface”, Master’s thesis, Institute of Low Temperature Sciences, Hokkaido University (1997).
- [4] C. A. Knight, “Icicles as crystallization phenomena”, *J. Crystal. Growth* **49**, 193 (1980).
- [5] M. B. Short, J. C. Baygents, J. W. Beck, D. A. Stone, R. S. Toomey III, and R. E. Goldstein, “Stalactite Growth as a Free-Boundary Problem: A Geometric Law and Its Platonic Ideal”, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 018501 (2005).
- [6] M. B. Short, J. C. Baygents, and R. E. Goldstein, “Stalactite growth as a free-boundary problem”, *Phys of Fluids* **17**, 083101 (2005).
- [7] M. B. Short, J. C. Baygents, and R. E. Goldstein. “Shape of the Ideal Icicle”, preprint
- [8] 戸塚武彦, “つららに出来る縞模様”, 科学, 第 8 卷, 第 6 号, 218 (1938).
- [9] N. Ogawa and Y. Furukawa, “Surface instability of icicles,” *Phys. Rev. E* **66**, 041202 (2002).
- [10] P. Schewe, J. Riordon, and B. Stein, “Icicle Instability,” *Physics News Update Number 613*, November 13, 2002.
- [11] K. Ueno, “Pattern formation in crystal growth under parabolic shear flow”, *Phys. Rev. E* **68**, 021603 (2003).
- [12] K. Ueno, “Pattern formation in crystal growth under parabolic shear flow II”, *Phys. Rev. E* **69**, 051604 (2004).
- [13] 上之 和人 “つららの表面上にできる波模様”, 日本流体力学会誌「ながれ」に投稿中
- [14] 上之 和人 “せん断流れ下での結晶成長”, 第 16 回統計物理学研究会「不可逆過程の統計力学の発展」(2006) 掲載予定
- [15] L. Landau and E. Lifschitz, *Fluid Mechanics*, (Pergamon Press, 1959).
- [16] T. B. Benjamin, “Wave formation in laminar flow down an inclined plane”, *J. Fluid Mech.* **2**, 554 (1957).
- [17] “秋吉台の鍾乳洞-石灰洞の科学-”, 河野通弘編 (河野通弘教授退官記念事業会) (1980).
- [18] K. Ueno, “Universality of the wavelength of ripples on icicles and stalactites”, in preparation.