

多面体結晶の形態安定性の観点からみた氷円盤結晶の成長不安定

横山 悦郎¹・古川 義純²

Stable Growth of an Ice Disk from the View Point of Facet Stability of a Growing Polyhedral Crystal

Etsuro YOKOYAMA¹ and Yoshinori FURUKAWA²

Abstract

We discuss the face stability of a growing basal face of an ice disk in supercooled water. The local supercooling is largest at the face center and smallest at the periphery of the basal face. For the basal face to remain macroscopically flat, the step distribution on the basal face must compensate for the nonuniformity in local supercooling. We show that the local slope of the periphery of basal face increases with time.

Keyword(s): crystal growth, facet instability, ice disk

1. はじめに

2008年12月から2009年2月までの3ヶ月間に、宇宙ステーションISSに設置されている日本の実験モジュール「きぼう」において、過冷却重水を使って“氷結晶成長におけるパターン形成”の実験が134回行われた。実験結果はいろいろな観点から解析されている^{1,3)}。得られた重要な結果の一つとして、底面の成長速度が樹枝先端の成長速度に大きな影響を与えていることが示された^{1,4)}。また非常に興味深い現象として、氷円盤の厚み h に関して、その増加速度 dh/dt がデジタル化され、突然2倍の大きさになったり、半分になったりする場合があることがわかった¹⁾。これは、二つの底面の成長速度が、成長と停止という変動をそれぞれ独立に起こしている結果であろうと推測される。

ところで過冷却水中で自由成長する氷結晶は、分子的尺度でみてほぼ平坦な c 軸に垂直な二つの底面と、 c 軸に平行な荒れた面から構成される。そのパターンは、地上実験においては、次のように発達することがわかっている⁵⁾：1) 成長初期は半径 R と厚み h からなる薄い円盤状、2) 円盤の厚さがある臨界の厚み h_c に達すると、二つの底面の半径が異なる非対称な形状($R_+ \neq R_-$)になり、次にその大きな底面の円盤の縁に沿って形態不安定化が発生する、3) 更に二つの底面の大きさが非常に大きく異なっ

た六回対称の樹枝状パターンへと発展する。樹枝状パターンにおいても、底面は分子的尺度でみてほぼ平坦である。

しかしながら対流のない宇宙における実験では、地上実験とは異なり、2)の過程を経て成長するパターンは観察されなかった。0.5K以下の低過冷却度では、厚みを増すことなく円盤のまま成長し、0.5Kより大きい過冷却度では、臨界の厚み h_c 以上の大きさから結晶が成長したからである。ところで過冷却水から成長する円盤氷が、六回対称な樹枝状パターンへと発展していくことは比較的良好に知られている。一方、円盤氷の底面において、面の中心で過冷却度が一番大きく、円盤底面の縁で最も小さくなっていることは、これまでほとんど指摘されていない。この底面での界面過冷却度の不均一にもかかわらず、底面が平坦形を維持しながら成長できる仕組みはどのようなものであろうか。

多面体で囲まれた結晶が安定に成長している場合、表面過飽和度は結晶面の中央で一番小さく、結晶の角で一番大きくなることはよく知られている。本解説では、まず、表面過飽和度の不均一にもかかわらず、多面体結晶が平坦な結晶面を保ったまま安定に成長できる仕組みについて、従来指摘されていない点も含めて解説する。次に、この視点から円盤氷の底面の安定成長の仕組みについて解説する⁶⁾。国際宇宙ステーション「きぼう」において過冷却水から成長する氷の結晶成長とパターン形成の

1 学習院大学 計算機センター 〒171-8588 東京都豊島区目白1-5-1
Computer Centre, Gakushuin University, 1-5-1, Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171-8588, Japan
2 北海道大学 低温科学研究所 〒060-0819 北海道札幌市北区北19条西8丁目
Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0819, Japan
(E-mail: yokoyama@gakushuin.ac.jp)

詳しい解説は、古川ら⁷⁾によってすでに行われているので、そちらを参考にしてほしい。

2. 多面体結晶の形態安定性

多面体結晶の形態が不安定になる様子を最初に観察したのは相当に古く、Papapetrou⁸⁾であろう。そこでは、溶液から成長する塩化カリウム結晶が四角から樹枝状結晶に発達する様子がスケッチされている。溶液から成長する多面体結晶において、表面に沿っての濃度は不均一であることを光の干渉を利用した実験で示したのが Berg⁹⁾である。その結果、この現象は Berg Effect と呼ばれている。

2次元の正多面体結晶において、面の中央で濃度が最小になり、結晶の角で最大になることを等角写像の方法を用いて定量的に示したのは Seeger¹⁰⁾である。2次元 x - y 平面での結晶の周りの濃度の分布 $C(x, y)$ は、準定常近似を仮定でき、拡散方程式は、

$$\nabla^2 C(x, y) = 0$$

となる。境界条件は、正多角形の結晶表面での法線方向の濃度勾配は、 q という定数を用いて、

$$\frac{\partial C}{\partial n} = q$$

とした。ここで $\partial/\partial n$ は表面における法線方向の微分であり、結晶から溶液の向きを正とする。この境界条件は、正多角形結晶の表面で成長速度がどこでも一定であり q に比例することに対応する。

Seeger は、正 n 角形結晶の角の表面濃度 $C_s(1)$ と面の中央の表面濃度 $C_s(0)$ の差を次の解析関数で表した。

$$C_s(1) - C_s(0) = \frac{qa}{2\pi} \left[\Psi\left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{n}\right) - \Psi\left(-\frac{1}{2}\right) \right] \quad (1)$$

ここで a は正 n 角形の一辺の大きさ、 Ψ は、digamma 関数とよばれ、gamma 関数 Γ の対数微分を使って定義される。

$$\Psi(z) = \frac{d \ln \Gamma(z)}{dz}$$

式(1)から結晶の角と面に中央との濃度の不均一は、 q を通じて成長速度に、 a を通じて結晶の大きさに比例して大きくなるのがわかる。

多面体結晶の表面の濃度の不均一の分布にもかかわらず、多面体結晶がその形を保ったまま成長できる仕組み、すなわち低指数の平ら(smooth)な結晶面である facet 面の安定性を定性的に示したのが、Chernov¹¹⁾である。facet 面は、terrace とよばれる分子的尺度でみて平らな面と、一成長単元層の厚みの段差 step からなり、step が前進することにより成長する(沿面成長)。Chernov は、多面体結晶の表面の濃度の不均一が step の分布によって補償される仕組みを定性的に示した。さらに正六面体結晶を例として、その仕組みを定量的に取り扱ったのが Kuroda¹²⁾らである。ところで Seeger の取り扱いにおいて正多角形の面は、数学的意味で厳密に平らであった。しかし facet

面が成長する仕組みは、step の生成と運動による沿面成長が不可欠であり、数学的意味で厳密な平坦ではない。すなわち成長する多面体結晶の表面は巨視的な意味での平坦であり、微視的には step 源の成長丘とその分布が存在する。

正六面体結晶の安定性条件を厳密に議論しよう。(110)面の断面における成長する(001)面の高さを表す関数を $z = f(x, t)$ とし、(001)面の中央の位置を0、結晶の角の位置を X と表す。結晶が成長とともにサイズを増すことを考慮すると、 $f(x, t)$ の全微分は、

$$df = \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} dt$$

であるから、 X での成長速度は、

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f(x, t)}{\partial x} \right)_{x=X} \frac{dX}{dt} + \frac{\partial f(X, t)}{\partial t}$$

と二つの項で表せる。右辺第一項は、結晶がサイズを増すことによる項である。第二項は、 z 軸方向の成長速度で step 間の terrace に垂直な速度成分である。いま X での表面での局所的傾き $p(X) = (\partial f/\partial x)_{x=X}$ と表面に関して法線方向の成長速度 $V(X)$ を使うと、幾何学的関係により、この第二項は、

$$\frac{\partial f(X, t)}{\partial t} = V(X) \sqrt{1 + (p(X))^2}$$

と表せる。

一方、(001)面の中央の位置は固定されているから、0での z 軸方向の成長速度は、 $\partial f(0, t)/\partial t$ である。0における局所的傾き $p(0) = (\partial f/\partial x)_{x=0}$ と表面に関して法線方向の成長速度 $V(0)$ を使うと、

$$\frac{\partial f(0, t)}{\partial t} = V(0) \sqrt{1 + (p(0))^2}$$

と表せる。

Figure 1 で示されるように、安定成長の条件は、面の中央0での成長速度 $\partial f(0, t)/\partial t$ と結晶の角 X での成長速度 df/dt とが等しいことである：

$$V(0) \sqrt{1 + (p(0))^2} = p(X) \frac{dX}{dt} + V(X) \sqrt{1 + (p(X))^2}$$

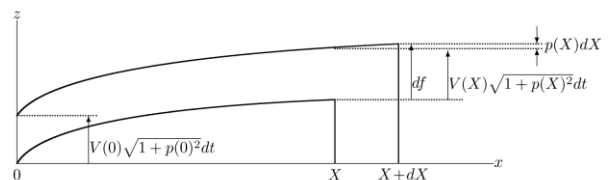


Fig. 1 (110) cross section of a part of growing (001) face. For macroscopically stable growth, the growth distance in the z direction at the center $x = 0$ should equal that at the corner $x = X$ prior to instability of (001) face, that is, $V(0) \sqrt{1 + (p(0))^2} dt = p(X) dX + V(X) \sqrt{1 + (p(X))^2} dt$.

Kuroda¹²⁾らの安定成長の判定条件は、結晶がサイズを増すことを考慮しておらず、 $dX/dt = 0$ としている：

$$V(0)\sqrt{1 + (p(0))^2} = V(X)\sqrt{1 + (p(X))^2} \quad (2)$$

一方、二次元雪結晶、すなわち六角形結晶の安定成長の判定条件は、局所的傾きが無視できるほど小さい ($|p| \ll 1$) としている^{13,14)}：

$$V(0) = V(X) \quad (3)$$

最近、式(2)と(3)の関係は明らかになった¹⁵⁾。表面の高さを表す関数を Hamilton–Jacobi 方程式の観点からモデル化すると、式(2)の安定性の判定条件は、式(3)の Microscopic Time Scale Approximation であることが数学的に示されている。

3. 円盤氷の底面の安定性

過冷却水中で成長する半径 R と厚み h の円盤氷の温度場 T を考える¹⁶⁾。その円盤氷は $x y$ 平面によって二つに分割されており、対称性から円柱座標系 (ρ, ζ) を使って解くと便利である。半径方向の座標 ρ は、 R でスケールされ、円盤の同軸方向の座標 ζ は、 $h/2$ でスケールされている。底面に平行な半径方向の成長速度 dR/dt は、成長において界面から発生する潜熱の輸送過程で決まる。一方、 c 軸に平行な成長速度 dh/dt は、step の生成や step の運動などの界面カイネティック過程で決まる。 dh/dt は、 dR/dt と比べて非常に小さいので、底面で発生する潜熱は無視できる。更に円盤氷が安定して成長できる温度領域では、 dR/dt もそれほど大きくないので、円盤氷の周りの温度場は、準定常近似を仮定できる。温度 T は結晶から十分遠方での温度 T_∞ との差 $\psi(\rho, \zeta) = T - T_\infty$ を使って表すと、拡散方程式は、

$$\nabla^2 \psi(\rho, \zeta) = 0$$

となる。また簡単のために氷と水の熱伝導度は同じ k と仮定する。円盤の縁での熱の保存則から決まる境界条件は、

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \rho}\right)_{\rho=1-} - \left(\frac{\partial \psi}{\partial \rho}\right)_{\rho=1+} = \frac{LR}{k} \frac{dR}{dt} H(1 - |\zeta|)$$

と表される。ここで L は、単位体積あたりの潜熱、 $H(x)$ は、次の式で定義される Heaviside 階段関数である。

$$H(x) = \begin{cases} 1 & (x > 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases}$$

また、結晶より十分遠方である $\rho^2 + \zeta^2 \rightarrow \infty$ において、 $\psi \rightarrow 0$ とする。

この温度場 $\psi(\rho, \zeta)$ は解析的に求めることができ、

$$\psi(\rho, \zeta) = \frac{hL}{2\pi k} \frac{dR}{dt} \int_{-1}^1 \frac{d\zeta'}{\sqrt{(1+\rho)^2 + \varepsilon^2(\zeta - \zeta')^2}} \mathbb{K} \left(\sqrt{\frac{4\rho}{(1+\rho)^2 + \varepsilon^2(\zeta - \zeta')^2}} \right)$$

と表せる。ここで $\varepsilon = h/2R$ 、 \mathbb{K} は、第一種完全楕円積分：

$$\mathbb{K}(x) = \int_0^{\pi/2} \frac{dt}{\sqrt{1 - x^2 \sin^2 t}}$$

である。

上記の解析解より、底面中心での温度 $\psi(0,1)$ 、底面の縁での温度 $\psi(1,1)$ 及び円盤縁の中央 ($x y$ 平面) での温度 $\psi(1,0)$ は、それぞれ次のように表せる：

$$\begin{aligned} \psi(0,1) &= \frac{RL}{2k} \frac{dR}{dt} \ln \left[2\varepsilon + \sqrt{1 + (2\varepsilon)^2} \right] \\ \psi(1,1) &= \frac{hL}{2\pi k} \frac{dR}{dt} \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1 + (\varepsilon x)^2}} \mathbb{K} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + (\varepsilon x)^2}} \right) \\ \psi(1,0) &= \frac{hL}{2\pi k} \frac{dR}{dt} \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1 + (\varepsilon x/2)^2}} \mathbb{K} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + (\varepsilon x/2)^2}} \right) \end{aligned}$$

これらは、円盤の条件 $\varepsilon \ll 1$ を使うと次のように近似できる：

$$\begin{aligned} \psi(0,1) &\approx \frac{hL}{2\pi k} \frac{dR}{dt} \pi \\ \psi(1,1) &\approx \frac{hL}{2\pi k} \frac{dR}{dt} (\mathcal{L} - \ln 2) \\ \psi(1,0) &\approx \frac{hL}{2\pi k} \frac{dR}{dt} \mathcal{L} \end{aligned}$$

ここで \mathcal{L} は、

$$\mathcal{L} = 1 + \ln \left(\frac{16\sqrt{2}R}{h} \right)$$

という量である。これは、比 R/h に依存する。しかし対数を通じているので、その依存性は小さい。

円盤の半径 R は核形成の臨界半径よりも十分大きいので融点の半径依存性は無視できる。 dR/dt は、潜熱の輸送過程で決定しているため、界面での過冷却度は無視でき、円盤縁の中央での温度 $\psi(1,0)$ は融点 T_M に等しいと仮定できる：

$$\psi(1,0) = \Delta T$$

ここで

$$\Delta T = T_M - T_\infty$$

である。この仮定は dR/dt が、次のように決まると等価である：

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2\pi k \Delta T}{L h \mathcal{L}}$$

従って、円盤の半径方向の成長速度 dR/dt は、過冷却度 ΔT に比例し、厚み h にほぼ反比例する。

これより円盤底面の中央での過冷却度 $\Delta T_s(0,1) = \psi(0,1) - T_M$ と円盤の縁での過冷却度 $\Delta T_s(1,1) = \psi(1,1) - T_M$ は、

$$\Delta T_s(0,1) = \left(1 - \frac{\pi}{\mathcal{L}}\right) \Delta T$$

$$\Delta T_s(1,1) = \frac{\ln 2}{\mathcal{L}} \Delta T$$

と表すことができる。底面中央と底面の縁での過冷却度の差は、

$$\Delta T_s(0,1) - \Delta T_s(1,1) = \left(1 - \frac{\pi + \ln 2}{\mathcal{L}}\right) \Delta T$$

と表され、 L の取り得る範囲から常に正が保証され、 ΔT に比例する。また L は比 R/h に対して敏感でないことから、底面中央と底面の縁での過冷却度の差は、ほとんど円盤の形状に依らない。

次に円盤底面において、この界面での過冷却度が不均一にもかかわらず、平坦形を維持しながら成長できる仕組みについて考察する⁶⁾。多面体結晶の安定成長の仕組みと同様に、stepの底面上での分布が、界面過冷却度の不均一を補償する仕組みが働いていなければならない。すなわち、底面中央での局所的勾配 $\bar{p}(0)$ の大きさ $|\bar{p}(0)|$ は最小となり、底面縁での局所的勾配 $\bar{p}(R)$ の大きさ $|\bar{p}(R)|$ は、最大というstep分布が実現する必要がある。stepの厚みを d とすると、円盤氷の厚み h とのスケール関係は $d \ll h$ を満足し、局所的勾配の絶対値は非常に小さい。従って、以下の議論において、円盤底面は巨視的には平面と区別つかないことに注意してほしい。

一般にstepは界面過冷却度が最大である面中央で生成され、中心から過冷却度の小さい縁へ減速しながら拡がる。いま $z > 0$ 側の底面の界面の高さを $z = h_+(r, t)$ とする関数で表す。この底面が、臨界の厚み h_c に達するまで、平坦のまま成長できる条件は、底面の縁での法線方向の成長速度 $dh_+(R, t)/dt$ が、面の中央での法線方向の成長速度 $V_+(0)$ と等しいことである：

$$\frac{dh_+(R, t)}{dt} = V_+(0)$$

左辺の第一項の全微分 $dh_+(R, t)/dt$ は、

$$\frac{dh_+(R, t)}{dt} = \left. \frac{\partial h_+(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R} \frac{dR}{dt} + \frac{\partial h_+(R, t)}{\partial t}$$

と書き直すことができる。この右辺の偏微分 $(\partial h_+/\partial r)_{r=R}$ は、円盤縁での局所的勾配であるから、Fig.2で示されるように、その符号を考慮して、

$$\bar{p}_+(R) = \left. \frac{\partial h_+}{\partial r} \right|_{r=R} (\leq 0)$$

となる。従って安定成長の条件は、

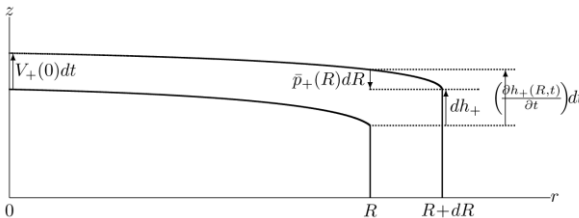


Fig. 2 The same in figure 6⁶⁾. Cross section of a part of growing disk between the center plane and one basal face. For macroscopically stable growth, the growth distance in the z direction at the center $r = 0$ should equal that at the periphery $r = R$ prior to instability of basal face, that is, $V_+(0)dt = dh_+$.

$$\frac{\partial h_+(R, t)}{\partial t} - V_+(0) = -\bar{p}_+(R) \frac{dR}{dt} (\geq 0)$$

と書き直せる。ここで左辺の偏微分 $\partial h_+(R, t)/\partial t$ は、円盤縁での法線方向の成長速度 $V_+(R, \bar{p}_+(R))$ を使って、

$$\frac{\partial h_+(R, t)}{\partial t} = V_+(R, \bar{p}_+(R)) \sqrt{1 + \bar{p}_+(R)^2} \approx V_+(R, \bar{p}_+(R))$$

と表せる。ここで使った近似は、面が巨視的に平坦な場合、すなわち、 $\bar{p}_+(R)^2 \ll 1$ である限り有効である。沿面成長の場合、一般に、 $V_+(R, \bar{p}_+(R))$ は、stepの移動速度と局所的界面過冷却度で表せる：

$$V_+(R, \bar{p}_+(R)) = \mathcal{M}(\bar{p}_+(R)) \Delta T_s(1, 1)$$

ここで沿面成長における界面カイネティック係数を $\mathcal{M}(\bar{p}_+(R))$ とした。従って安定成長の条件：

$$\mathcal{M}(\bar{p}_+(R)) \Delta T_s(1, 1) - V_+(0) = -\bar{p}_+(R) \frac{dR}{dt} \quad (4)$$

を得る。

底面の中央に screw dislocation (ラセン転位) が顔を出した step 源があるとした場合¹⁷⁾、 $V_+(0)$ は、

$$V_+(0) = \mu [\Delta T_s(0, 1)]^2 = \mu \left(1 - \frac{\pi}{L}\right)^2 (\Delta T)^2$$

と表せる¹⁸⁾。ここで μ はstep源でのカイネティック係数である¹⁹⁾。次に式(4)を半径方向に成長していない場合($dR/dt = 0$)に関して考察する。その後半径方向に成長している場合($dR/dt \neq 0$)について底面の安定性議論する。

$dR/dt = 0$ の場合は、多面体結晶の安定性の条件と一致し、円盤底面の縁での法線方向の成長速度が、面中央での法線方向の成長速度に追従できるという条件：

$$V_+(R, \bar{p}_+(R)) - V_+(0) = 0$$

すなわち、

$$\mathcal{M}(\bar{p}_+(R)) \frac{\ln 2}{L} \Delta T - \mu \left(1 - \frac{\pi}{L}\right)^2 (\Delta T)^2 = 0$$

である。この式は、次元解析から界面カイネティック係数 $\mathcal{M}(\bar{p}_+(R))$ が ΔT に比例することを要請する。従って式(4)において、底面の中央の screw dislocation による step 源で成長している場合、その左辺は $(\Delta T)^2$ に比例する。

次に $dR/dt \neq 0$ の場合における底面の安定性を議論する。式(4)の左辺において z 軸に平行な底面縁での成長速度 $\partial h_+(R, t)/\partial t \approx V_+(R, \bar{p}_+(R))$ と底面の中央での法線方向の成長速度 $V_+(0)$ は、局所的過冷却度に依存し、これらは円盤の成長過程においてほとんど変化しない。厳密には L を通じて少し変わるが、ほとんど式(4)の左辺は一定である。一方、式(4)の右辺において dR/dt は、円盤の成長過程において厚み h の増加を通じて、単調に減少する。従って式(4)が成立するためには、底面の縁での局所的傾きの大きさ $|\bar{p}_+(R(t))|$ は、単調増加する必要がある。円盤の厚み h が臨界の厚み h_c に達したとき、 $|\bar{p}_+(R(t))|$ も臨界の傾き p_c

となり、もはや底面は巨視的にみても平坦とは言えない。これは底面の縁で多数の step が束になった大きな段差である bunching が起こったことを意味する。このように半径 R が時間とともに増大する円盤氷の底面は、厚み h の成長がある限り $|\bar{p}_+(R(t))|$ は増大し、本質的に不安定である。また最初にこの bunching が起こるのは、成長速度の大きな底面であり、これが底面の半径が異なる非対称な円盤形状 ($R_+ \neq R_-$) になる原因である。また成長がない底面では、その面上にはステップ分布が存在せず、微視的にも平坦で常に安定な面になる。

最後に大きな底面の円盤の縁に沿った形態不安定性を支配するのは、大きな底面の半径ではなく、円盤の厚み方向の半径であることを指摘しておく。その定量かつ精密なモデルの構築と宇宙実験のデータ解析の比較は、興味深い問題であり、現在進行中である。

4. まとめ

表面過飽和度の不均一にもかかわらず、多面体結晶が巨視的に平坦な結晶面を保ったまま安定に成長できる仕組みの視点から円盤氷の底面の安定成長の仕組みについて解説した。成長する円盤氷において、その底面の縁の傾きは時間とともに増大することから、成長する底面は本質的に不安定な面である。

謝辞

Carnegie Mellon 大学の R. F. Sekerka 名誉教授との議論によりこの理論モデルが構築できた。こころから感謝を申し上げたい。

参考文献

- 1) E. Yokoyama, I. Yoshizaki, T. Shimada, T. Sone, T. Kiyota and Y. Furukawa: J. Phys. Chem., **B115** (2011) 8739.
- 2) S. Adachi, I. Yoshizaki, T. Ishikawa, E. Yokoyama, Y. Furukawa and T. Shimaoka: J. Phys. Rev. E., **84** (2011) 051605-1.
- 3) I. Yoshizaki, T. Ishikawa, S. Adachi, E. Yokoyama and Y. Furukawa: Microgravity Sci. and Technol., **24** (2012) 245.
- 4) Research highlights in *Nature Chemistry*, **3**, August (2011) 572.
- 5) W. Shimada and Y. Furukawa: J. Phys. Chem. **B101** (1997) 6171.
- 6) E. Yokoyama, R. F. Sekerka and Y. Furukawa: J. Phys. Chem., **B113** (2009) 4733.
- 7) Y. Furukawa, E. Yokoyama, I. Yoshizaki, T. Shimaoka, T. Sone and T. Tomobe: J. Jpn Association for Crystal Growth, **39** (2012) 61 (in Japanese).
- 8) A. Papapetrou: Zeitschrift für Kristallographie, **92** (1935) 89.
- 9) W. F. Berg: Proceedings of the Royal Society A, **164** (1938) 79.
- 10) A. Seeger: Philosophical Magazine, **33** (1953) 1.
- 11) A. A. Chernov: J. Crystal Growth, **24/25** (1974) 11.
- 12) T. Kuroda, T. Irisawa and A. Ookawa, J. Cryst. Growth, **42** (1974) 41.
- 13) E. Yokoyama and T. Kuroda: Phys. Rev. A, **41** (1990) 2038.
- 14) E. Yokoyama: J. Cryst. Growth, **128** (1993) 251.
- 15) E. Yokoyama, Y. Giga and P. Rybka: Phys. D, **237** (2008) 2845.
- 16) T. Fujioka: Doctoral Thesis, Department of Metallurgy and Material Science, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, USA, 1978.
- 17) W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank: Phil. Trans. Roy. Soc., A 243, (1951) 299.
- 18) E. Yokoyama, R. F. Sekerka and Y. Furukawa: J. Phys. Chem., **B104** (2000) 65.
- 19) A. S. Michaels, P. L. T. Brian, and P. R. Sperry: J. Appl. Phys., **37** (1966) 4649.

(2012年12月17日受理, 2013年1月11日採録)