

結晶成長の物理 I

—融液からの理想的結晶成長—

齋藤幸夫*

1.1 はじめに

我々の周りで安定に存在する物質は固体のことが多いのですが、その結晶の形は様々であることには驚かされます。例えば、食塩(図1・1(a))はきれいな立方体をしていますし、水晶(図1・1(b))も平らな面で囲まれた特徴的な形をしています。一方、水の結晶である雪は図1・1(c)のように対称的だけれども複雑な枝別れを持つ樹枝状の形をしています。図1・1(d)に見られる二酸化マンガンの結晶は同じく樹枝状に枝別れをしています。非常に不規則で対称性が見られません。この講義ノートでは、このような結晶の形の違いがどのようにして生じるのかについて物理的背景を説明しようと思います。結晶成長に関しては、日本語(1)–(4)や英語(5)–(7)で様々の教科書が出ています。私にとっては自分流が一番やりやすいので、文献(1)と(5)に沿って話を進めさせていただきます。

さて、結晶が発生してくる環境、いわゆる母相には色々なものが考えられます。それは気相であったり、液相であったりします。液相でも、結晶そのものが融けた融液であったり、結晶分子が溶け込んだ溶液であったりします。第一回から三回までの講義では、最も説明のしやすい融液からの結晶成長を取り上げます。一回目では平らな面を持つ結晶が理想的に成長した場合の話、二回目は曲面での界面張力の役割に

ついて記し、三回目は熱伝導が重要な場合の樹枝状結晶について説明します。四回目からは溶液からの結晶成長に話題を変え、四回目は不純物拡散でも樹枝状結晶となることを見ます。五回目は温度勾配の中での結晶の一方向凝固で見られる界面不安定性を概説します。第六回目には共晶の一方向凝固中に見られる様々の縞模様について触れます。

1.2 相転移の熱力学

さて、結晶成長の話に入る前に、まず何故分子の集合体が結晶となるかを理解するところから始めましょう。物質は多数の原子分子の集まりですが、それらの間に何の相互作用も無いと理想気体と呼ばれる気体になります。その体積 V は分子数 N に比例するのは勿論ですが、圧力 P に反比例し、温度 T には比例しています： $PV=Nk_B T$ 。ここで、 k_B はボルツマン定数です。

分子間に引力があると、密度 N/V の高い時には分子が寄り集まり、圧力は理想気体より下がることになります。これが液体です。しかし分子には大きさがあるので、余り密度が高くなって分子同士が接触するようになると、圧力は高くなってしまいます。そこで、接触を避けながら密度を上げるには、規則的に配置した方が得になるので、結晶となります。

それでは結晶と液体、気体との間の相転移はどこで起きるのでしょうか？ この議論をするには、熱力学が必要となり

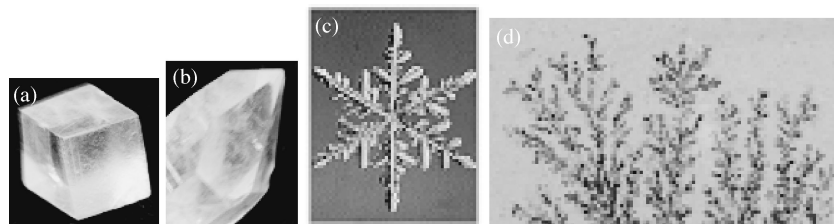


図1.1 様々な結晶の形。(a) 塩、(b) 水晶、(c) 雪⁽⁸⁾、(d) 二酸化マンガンの。

* 慶応義塾大学教授；理工学部(〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1)
 Physics of Crystal Growth I: Ideal Crystal Growth from the Melt; Yukio Saito (Department of Physics, Keio University, Yokohama)
 Keywords: ideal growth rate, melt growth, Wilson-Frenkel formula, chemical potential, undercooling, kinetic coefficient
 2009年10月26日受理

ますので、以下しばらく熱力学の復習をしましょう。まずエネルギー E に注目すると、結晶は E の低い状態です。一方、温度が高くなると、体系は最低エネルギー以上の余分な熱エネルギーを持つので、エネルギーの高い状態が可能になります。例えば液体の中では、隣り合う分子間の平均距離は結晶中とほぼ同じですが、配列が乱れているので、ある分子と隣りとの距離は近かったり遠かったりして、どちらでもエネルギーは高くなっています。また、気相では分子は互いに遠く離れ離れになっているので相互作用は弱く、引力エネルギーの下がりはありません。このように、エネルギーだけを考えると、いつでも結晶のほうが実現しそうです。

しかし、分子配列が不規則でエネルギーの高い状態では、ちょっと粒子の配置が違うだけで同じようなエネルギーを持つ状態が沢山あります。このような異なる状態の数 W を重率と呼び、分子数 N のべき乗で増えてゆきます。そこで、その対数を取ったもの、

$$S = k_B \ln W \quad (1.1)$$

は分子数 N に比例する量となり、これをエントロピーと呼びます。このエントロピーと重率の関係式はボルツマンの公式と呼ばれています。

さて、温度が高いと系は熱エネルギーを持っているので、エネルギーは少々高くても沢山の可能性 S を持った状態を実現させることができます。例えば、先ほどの液体は、分子が規則的に並ばなくてよいので、分子配置には結晶に比べ多くの可能性があることが分かります。このように、熱力学的状態、相によって、エネルギー E の低いものやエントロピー S の大きなものがあります。それでは系の温度 T と圧力 P が与えられた場合、熱平衡状態ではどの相が実現するでしょう？熱平衡状態は、 E と S の間で妥協をとるために、ギブスの自由エネルギー

$$G = E + PV - TS = H - TS \quad (1.2)$$

を一番低くする状態、相、であるというのが、熱力学第二法則の教えです。ここで、 $H = E + PV$ はエンタルピーと呼ばれる、熱力学ポテンシャルの一つです。上の式で、温度が低ければエントロピー S の効果は無視できて、エネルギー E が低い状態が実現します。逆に、温度が高ければエントロピーの大きい状態が実現するでしょう。また、圧力 P が高ければ、体積 V の小さな状態が実現しやすいこととなります[†]。

次に、熱平衡状態への近づき方について考えてみましょう。系がある状態から、僅かに異なる別の状態へ変化するとします。このとき、熱力学の第一法則によって、色々な形態のエネルギーの総量は保存しています。つまり、外界が圧力 P_e で系の体積を $-dV$ だけ押し込むと、外界は系に対して $d'W = -P_e dV$ という仕事の形でエネルギーを与えます。また、温度 T_e の熱浴から $d'Q$ の熱が体系に流れ込むと、熱浴は系に $d'Q$ という熱エネルギーを与えます。その他に分子が dN 個流れ込んで来れば、一分子当たりの持ち込むエネルギーを μ_e とし、 $\mu_e dN$ の化学的エネルギーが系に流れ込み

[†] もし、温度 T と体積 V が一定に保たれていれば、ヘルムホルツ自由エネルギー

$$F = E - TS \quad (1.3)$$

が一番低くする状態が熱平衡で実現する相となります。

ます。これら様々の形で系に流れ込んだすべてのエネルギーを足し合わせると、考えている系の内部エネルギーの変化

$$dE = -P_e dV + d'Q + \mu_e dN \quad (1.4)$$

となります。ここで、熱力学第二法則によれば、温度 T_e の熱源から熱 $d'Q$ が流れ込んだ時の系のエントロピー変化 dS は

$$dS \geq \frac{d'Q}{T_e} \quad (1.5)$$

という不等式を満たしていることが要請されます。ただし、等号は熱の流れ込みが可逆的に起きたときに成り立ち、不等号は熱伝導などの不可逆的に熱移動が起きた場合に成り立ちます。もし系に起きる変化が可逆的ならば、系の温度、圧力、化学ポテンシャルは外界のものと釣り合いながらゆっくり変化しているはずで、つまり外界のものと等しくなります。従って、可逆変化のとき

$$dE = -PdV + TdS + \mu dN \quad (1.6)$$

が成り立ちます。ここで、 P, T, μ は系の圧力、温度、化学ポテンシャルです。この式に(1.2)を適用すると、

$$\begin{aligned} dG &= dE + d(PV) - d(TS) = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= VdP - SdT + \mu dN \end{aligned} \quad (1.7)$$

と計算されます。したがって、系の化学ポテンシャルは温度 T と圧力 P を一定にした時のギブス自由エネルギー G の粒子数 N 微分

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu \quad (1.8)$$

として与えられます。また、エントロピー S はギブス自由エネルギー G を用いると、

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} \quad (1.9)$$

となることが分かります。

式(1.7)から分かる通り、ギブス自由エネルギー G は温度 T 、圧力 P 、粒子数 N の関数で、しかも粒子数 N に比例して増える示量性の量です。つまり、温度 T 、圧力 P 、分子数 N 、体積 V という系が二つあったとして、それらをくっつけても温度や圧力は変わらないので、これらの量は強さを表す示強性の量と呼ばれます。一方、くっつけると分子数や体積は二倍となり、これは量を表す示量性の量と呼ばれます。分子数 N を倍にしたとき温度 T や圧力 P は変化せず、ギブス自由エネルギー G は倍になるということは、 G が N に比例していることを意味しています。すると、式(1.8)より、

$$G(T, P, N) = N\mu \quad (1.10)$$

の形に書けることが分かります。つまり、化学ポテンシャル μ は一分子当たりのギブス自由エネルギーだというわけです。また、上の式の微小変化 $dG = d(N\mu) = Nd\mu + \mu dN$ を考えて、式(1.7)と較べると

$$d\mu = \frac{V}{N} dP - \frac{S}{N} dT = v dP - s dT \quad (1.11)$$

というギブス-デュ-エムの関係式を得ます。ここで、小文字の s, v は一分子当たりのエントロピーと体積です。式(1.11)は圧力、温度、化学ポテンシャルという三つの示強性変数のうち二つを変えると、三番目のものの変化は上の関係式

を満たすように決まってしまうことを表しています。つまり、圧力と温度を決めれば、化学ポテンシャルも決まってしまうということです。

ここで、本来の問題に戻って、液体と結晶という二つの相が考えられる系を、ある温度 T と圧力 P に置いたとき、どの相が実現するかについて議論しましょう。それはギブス自由エネルギーを最も小さくするものでした。 N 個の全分子数のうち、液相 (L) の状態にある分子数が N_L 、結晶相 (S) の状態にある分子数が N_S だったとします。この時の全ギブス自由エネルギーは

$$G(T, P, N) = G_S(T, P, N_S) + G_L(T, P, N_L) \\ = \mu_S N_S + \mu_L N_L \quad (1.12)$$

となります。ただし、分子の総数

$$N = N_S + N_L \quad (1.13)$$

は一定のはずです。すると、 $\mu_L > \mu_S$ なら全分子が結晶化した ($N_S = N$) 方が G が最も低く ($G = \mu_S N$)、逆に $\mu_L < \mu_S$ なら全分子が液体 ($N_L = N$) の方が G が最も低くなります ($G = \mu_L N$)。つまり、化学ポテンシャルの小さな相が熱平衡状態です。しかし圧力 P の下で、丁度二相の化学ポテンシャルが等しい

$$\mu_S(T_M, P) = \mu_L(T_M, P) \quad (1.14)$$

という温度 T_M では、二相 (液体と結晶) が共存できるようになります。これが結晶が融ける融点温度であり、凝固する凝固点です。

式 (1.14) は温度 T と圧力 P の間の関係式、 $T = T_M(P)$ 、を一つ与えているので、液相と結晶相の共存領域は T - P 状態図中で一つの線となります。これが固液共存線で、図 1.2 のように、結晶相 (S) と液相 (L) の領域を分けています。つまり、共存線より低温側では結晶相になり、高温側では液相になり、間の共存線上では両相が共存しています。同様に、液相と気相 (G) の間には気液共存線、気相と結晶相の間にも固気共存線があり、三つの相が 3 本の共存線で分けられます。

固液と気液の二本の共存線が交わるころでは、気相、液相、結晶相の三つの相の化学ポテンシャルが皆等しくなるの

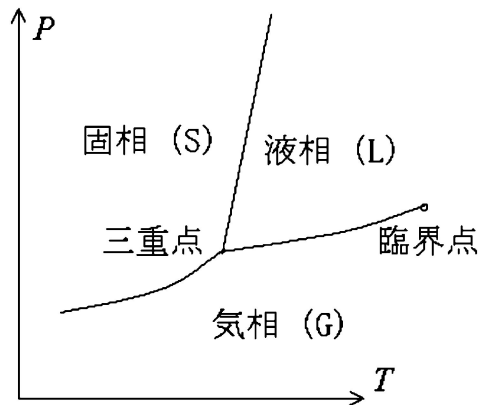


図1.2 圧力 P -温度 T 相図。気相、液相、固相はそれぞれ面領域を占め、境界線上では二相が共存し、三本の共存線が交わる三重点では三相が共存する。

で、固気の共存線も結局この交点を通ります。三本の共存線は一点で交わりますが、その交点では三つの相が共存しますので、この点は三重点と呼ばれます。その他結晶相の中には色々異なった分子の規則配列構造が可能であり、それらの間にも固相-固相の相転移が起きます。

1.3 潜熱と一次相転移

さて、圧力 P を一定に保ったまま結晶をゆっくり可逆的に加熱してみましょう。図 1.3 に模式的に示すように、最初は結晶の温度が上がっていきます。加えた熱 $d'Q$ によって温度が dT だけ上昇したとき、その比を一分子当たり直したもの

$$c = \frac{1}{N} \frac{d'Q}{dT} \quad (1.15)$$

を比熱といいます。これは熱の加え方によって変わり、今のように圧力一定の時には定圧比熱 c_P といわれます。

さらに加熱を続けると、やがて温度が変わらなくなります。加えた熱は結晶を融かすのに使われ、温度上昇という形では外に現れないので、潜熱と呼ばれます。結晶が全て融けて液相になった後も更に熱を加えれば、液相の温度が上がります。結晶が融けている間は、温度は融解温度 $T_M(P)$ で一定です。これは、関係式 (1.14) から決まり、圧力 P によって変わります。結晶が融け始めてから融け終わるまでに加えた全熱量 ΔQ は式 (1.5) により、可逆的なエントロピー変化となっているはずで、このエントロピー変化は融点 $T_M(P)$ で、物質の状態が結晶から液相に変わったことで生じたものなので、一分子当たり直して

$$\frac{\Delta Q}{N} = T_M \frac{S_L - S_S}{N} \equiv T_M \Delta s \quad (1.16)$$

と書けます。ここで Δs は液相と結晶相での一分子当たりのエントロピーの差です。

また、温度が T_M になる直前にはすべてが結晶だったので、その内部エネルギーは E_S 、体積は V_S でした。それが融けた直後には同じ温度 T_M でもすべてが液体になり、内部エネルギーは E_L 、体積は V_L になります。圧力 P が一定なら、内部エネルギーの変化 $E_L - E_S$ は外界が系にした仕事 $-P(V_L - V_S)$ と加えた熱、今の場合には潜熱 ΔQ の和で与えられます (熱力学第一法則)。それで、

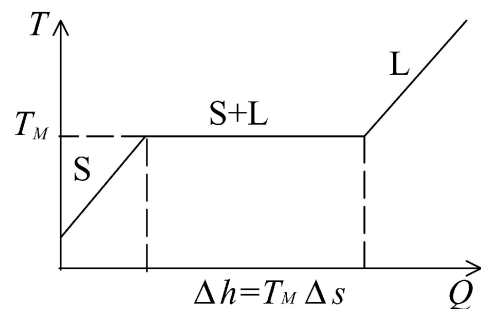


図1.3 結晶 (S) を一定圧力で加熱すると、液体 (L) となる。相転移の起きている間は温度が上がらない。

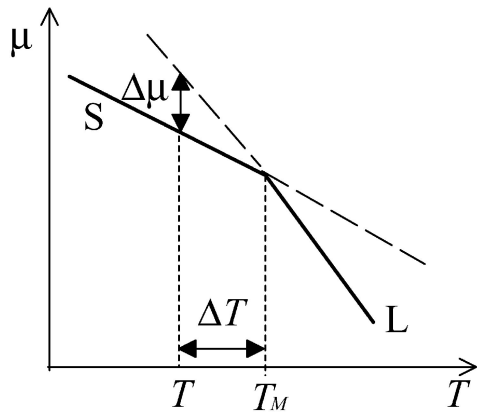


図1.4 融点温度 T_M 近くでの結晶(S)と融液(L)の化学ポテンシャル μ の温度変化. μ の低い方が熱平衡で実現する相である.

$$\frac{\Delta Q}{N} = \frac{(E_L - E_S) + P(V_L - V_S)}{N} = \frac{H_L - H_S}{N} \equiv \Delta h \quad (1.17)$$

のように、一分子当たりの潜熱は二相のエンタルピーの差としても表せます。一分子当たりの化学ポテンシャルは $\mu = h - Ts$ ですので、(1.16)と(1.17)から、融点 T_M では二相の化学ポテンシャルが等しい(1.14)ということが再現されます(当然!).

更に、エントロピー S がギブス自由エネルギーの温度微分で表されること(1.9)を使えば、潜熱は

$$\left(\frac{\partial \mu_L}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta h}{T_M} \quad (1.18)$$

のようにも表されます。つまり、液相と結晶相の二つの化学ポテンシャルを温度の関数として図1.4の様に描いた時、融点温度 T_M で二つの相の化学ポテンシャルは等しくなる(1.14)けれど、その傾きには潜熱に比例した跳びがあります(1.18)。このようにギブスの自由エネルギー、または化学ポテンシャル、の一回微分に「とび」などの異常性を持つ相転移を、不連続転移または一次相転移といいます。

1.4 結晶化の駆動力：過冷却

圧力が一定のとき、融点温度 T_M 近くでの、液相と結晶の化学ポテンシャルの温度変化は、模式的には図1.4の様になります。融点温度 T_M 以下の温度では結晶相(S)の方が化学ポテンシャルが低いので、熱平衡状態のはずですが、液相(L)を融点温度以下に冷やすこともできることは経験的に知られています。このような液相は、過冷却されて準安定な状態にあると言われます。その化学ポテンシャルは高温側の液相のものを低温側に外挿して評価できます。

この、融点 T_M 以下の温度 T に過冷却された液相は、熱力学第二法則により真の熱平衡状態ではありません。結晶相の方が化学ポテンシャルが低いので、真に安定な平衡状態である結晶相に変化するはずですが、これが結晶化です。このように、化学ポテンシャルの差

$$\Delta\mu(T, P) = \mu_L(T, P) - \mu_S(T, P) \quad (1.19)$$

が結晶化の駆動力を与えていることになります。この駆動力

$\Delta\mu$ は過冷却温度

$$\Delta T = T_M - T \quad (1.20)$$

に関係しているでしょう。融点温度では液相と結晶相の化学ポテンシャルが等しいので、駆動力 $\Delta\mu$ はゼロとなります。僅かに過冷却した時は、化学ポテンシャルを融点 T_M の周りで展開して、

$$\begin{aligned} \Delta\mu(T, P) &\approx \left[\left(\frac{\partial \mu_L}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial T}\right)_P \right]_{T=T_M} (T - T_M) \\ &= (s_L - s_S)(T_M - T) = \frac{\Delta h}{T_M} \Delta T \end{aligned} \quad (1.21)$$

となります。つまり駆動力 $\Delta\mu$ は過冷却温度 ΔT に比例していることが分かります。ここで、 Δh は一分子あたりの融解潜熱でした。

液相が融点温度以下 ($T < T_M$) に過冷却されていると、 $\Delta T > 0$ なので、 $\Delta\mu$ も正です。ここで、液相分子のうち δN 個が結晶化すると、全系のギブス自由エネルギーは $\delta G = -\Delta\mu \delta N$ だけ下がります。したがって、準安定な液相からの結晶化は第二法則に合った現象で、自発的に起きるはずですが、

1.5 ウィルソン-フレンケル成長則

それでは、過冷却の液体中を結晶が成長する速さは幾つでしょう。融点 T_M では式(1.14)のように両相の化学ポテンシャルが等しく、駆動力が無いので結晶と液相は共存し、結晶の成長速度はゼロです。温度を融点以下に下げると結晶が成長しますが、その成長速度 V は成長の駆動力 $\Delta\mu$ または過冷却度 ΔT に比例しているというのが最も素朴な考えです。

$$V = K \frac{\Delta\mu}{k_B T} = K_T \frac{\Delta T}{T_M} \quad (1.22)$$

これをウィルソン-フレンケル則といいます。比例係数 K は運動論の係数と呼ばれ、速度の次元を持ちます。成長の駆動力として過冷却温度 ΔT を考えたのが二番目の等式で、式(1.21)から温度の運動論係数 K_T は $K_T = K \Delta h / T$ と定義されます。ここで、 Δh は先ほども出てきた一分子当たりの潜熱です。

ここで、運動論の係数 K について、もう少し深く立ち入って考えてみましょう。難しくなるので、ここから先はおまけとして考えていただいて、最後の結論の式(1.27)へ飛んでいただいても結構です。さて、液相中で分子は結晶と同じように密に詰まっているので、結晶分子と同じように熱振動しています。(図1.5参照。)その振動数はほぼ格子振動数 ν と同じ大きさでしょう。つまり、液相の分子は、一秒間に ν 回くらいその分子配置を変えています。これが熱振動ならばそのエネルギーは絶対温度 T に比例して、 $k_B T$ 程度です。量子力学ではエネルギーと振動数の間には比例関係があり、その比例定数がプランク定数 h です。したがって、 $\nu = k_B T / h$ という関係がよく用いられます。

この熱振動というのは規則的なばねの振動などと違って熱揺らぎによる乱雑なものなので、ときにはある分子が熱振動によって大きく動いて、丁度うまく結晶配置におさまることがあるでしょう。すると自由エネルギーは $\Delta\mu$ だけ下がっ

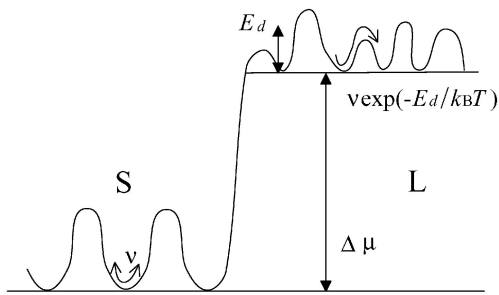


図1・5 結晶(S)に面した液相(L)のなかのエネルギー分布の様式図. $\Delta\mu$ は結晶と液相の化学ポテンシャルの差, ν は格子振動の振動数, E_d は拡散に対するエネルギー障壁である.

て、この分子は結晶となります。ただし、このような大きな移動には周りの分子配置の組み換えも必要でしょうから、途中で自由エネルギーの障壁 E_d を乗り越える必要があります。つまり熱揺らぎの最中には、熱力学第二法則を破って自由エネルギーが上昇するかもしれません。しかし熱力学は長時間にわたって系を眺めた時の平均的ふるまいを記述しており、瞬間的な熱揺らぎは熱力学の範囲外です。それは統計力学で考えなければなりません。

例えば、熱力学では温度 T が与えられれば、系の状態やそのエネルギー E は一つに決まりましたが、統計力学では少しエネルギーの揺らぎ ΔE を起こすことも可能です。ただし揺らぎの確率は $\exp(-\Delta E/k_B T)$ に比例して減って行き、大きな揺らぎほど可能性が小さくなることが知られています。そこで今の熱振動の場合、単位時間内の ν 回の振動のうち、エネルギー障壁 E_d を超えるような大きな分子配置の変化が起きる確率は、 $\exp(-E_d/k_B T)$ に比例して小さいでしょう。(図1・5) また、分子が大きく動いても、それは不規則な液体状態である確率が高く、うまく結晶状態に収まっていく確率は低いでしょう。液相か結晶相かという確率の比は、両相の可能な状態数の比 W_S/W_L で決まりますが、それは式(1・1)よりエントロピーの差 $\Delta s = s_L - s_S$ を用いて $\exp(-\Delta s/k_B)$ で与えられます。これらの因子を総合して、液相の分子が単位時間内に結晶化する割合は $\nu \exp(-E_d/k_B T) \exp(-\Delta s/k_B)$ と与えられるでしょう。一方、結晶相にある分子も融けて液相に変わりますが、それには更に $\Delta\mu$ という余分な自由エネルギーの差の障壁を乗り越えねばなりません。結局、融けるほうの割合は $\nu \exp(-\Delta s/k_B) \exp[-(E_d + \Delta\mu)/k_B T]$ と、少し小さくなります。結晶化する割合のほうが融ける割合より大きいので、全体としては結晶化が進行します。一つの分子が結晶化すると、結晶界面は分子の大きさ a だけ移動するので、結局成長速度は

$$V = a \nu \exp(-\Delta s/k_B) \exp(-E_d/k_B T) (1 - \exp(-\Delta\mu/k_B T)) \approx K \frac{\Delta\mu}{k_B T} \quad (1.23)$$

と評価されます。最後の近似は駆動力 $\Delta\mu$ が小さい時に成り立つもので、比例係数 K

$$K = a \nu \exp(-\Delta s/k_B) \exp(-E_d/k_B T) \quad (1.24)$$

は先に定義した運動論の係数です。

ところで、 E_d は液相中の分子の移動、つまり拡散に対するエネルギー障壁でもあるので、拡散定数 D と関係しています。液体中の分子が頻りに配置を変えるジャンプをするほど拡散定数は大きくなります。分子が平均して単位時間内に $\nu \exp(-E_d/k_B T)$ 回不規則なジャンプを繰り返し、一回毎に分子の大きさ a 程度移動するのなら、その拡散定数 D は

$$D = \frac{\nu a^2}{6} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) \quad (1.25)$$

で与えられます。また、液体分子が移動しやすいということは、液体としてサラサラしている、つまり粘性が低いということです。そこで、液体の粘性係数 η と拡散係数 D は反比例し、

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (1.26)$$

というアインシュタイン-ストークスの関係式があります。これらを用いると、運動論の係数は

$$K = \frac{6D}{a} \exp(-\Delta s/k_B) = \frac{k_B T}{\pi a^2 \eta} \exp(-\Delta s/k_B) \quad (1.27)$$

のように書き表すことができます。ただし、液体の理論は未だ完全とは言えないので、このような関係式は運動論の係数の大きさや温度依存性の大体の目安を与えるとして考えておくべきと思われます。実際分子動力学シミュレーションで、上の関係が成り立つ場合と成り立たない場合の両方が見つけられています。

(次回II講は「理想成長からのずれ：界面張力の効果」)

文 献

- (1) 齋藤幸夫：結晶成長，裳華房，(2002)。
- (2) 上羽牧夫：結晶成長のしくみを探る，共立，(2002)。
- (3) 黒田登志雄：結晶は生きている，丸善，(1984)。
- (4) 大川章哉：結晶成長，裳華房，(1977)。
- (5) Y. Saito: Statistical Physics of Crystal Growth, World Scientific, Singapore, (1996)。
- (6) W. Kurz and D. J. Fisher: Fundamentals of Solidification, Trans. Tech. Publ., Switzerland, (1998)。
- (7) D. P. Woodruff: The solid-liquid interface, Cambridge Univ. Press, London, (1973)。
- (8) 雪の結晶の様々な形は，北海道大学低温研究所の古川教授のホームページ <http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/ptdice/> で見ることができる。

★★
 齋藤幸夫
 1976年 東京大学大学院理学研究科博士課程修了. 理学博士
 1977年 ドイツ, ユーリッヒ原子核研究所固体物理部門研究員
 1983年 慶應義塾大学理工学部物理学専任講師
 1987年 同上 准教授
 1998年 同上 教授
 専門分野：結晶成長理論, 表面物理理論, 非平衡統計力学
 ◎非平衡の系が示す動的な不安定性の理論的研究を進めている。対象は結晶成長にみられる樹枝状結晶はじめ様々な構造や、結晶微斜面上のステップの蛇行や束ね合いといった不安定性などである。
 ★★★