

結晶成長の理論的研究と 地球惑星科学への応用

三浦 均*

名古屋市立大学 大学院システム自然科学研究科

概要

地球上の岩石や宇宙からやってくる隕石には、様々な結晶質物質が含まれています。一方で、惑星の原材料である星間固体物質は、ほぼすべてが非晶質であると考えられています。このことは、惑星が形成される過程において、結晶でなかった固体物質が結晶化したことを意味しています。これらの固体物質がどのような条件で結晶化したのかが分かれば、地球深部や、46億年昔の初期太陽系の環境を推測することができるかもしれません。

私は、結晶の形やサイズ、化学組成などの特徴から、その結晶が形成した環境を推測する研究に取り組んでいます。例えば、雪の結晶には、平板状、角柱状、樹枝状など様々な形がありますが、これは雪の結晶が成長する際の大気の温度と水蒸気量によって決まることが知られています。つまり、原理的には、地上に降ってくる雪の結晶の形を見れば、それが作られた上層大気の状態を推測することができるということです。

与えられた条件において結晶がどのように成長するのか。この関係を理解するための学問が結晶成長学です。結晶成長とはすなわち相転移なので、熱力学や統計力学が考え方の基本になります。ですが、原子や分子は結晶のどこに取り込まれるのか、その取り込み効率はどう決まるのか、不純物は結晶成長にどのような影響を及ぼすのかなど、結晶成長を理解するには様々な要素を考慮する必要があります。

本集中ゼミでは、結晶成長の基本的な考え方を紹介し、結晶成長学の理論的な研究、及び、その地球惑星科学への応用について紹介します。

*miurah@nsc.nagoya-cu.ac.jp

1 はじめに

1.1 惑星科学と結晶

宇宙空間には、主に水素分子からなる希薄な気体成分とともに、ミクロンサイズ以下の微小な固体物質(星間塵)が漂っています。これらがある一定の量集まると、お互いが自らの重力によって引き合う力が気体成分の圧力に打ち勝ち、収縮を始めます。その収縮の中心で太陽などの恒星が誕生し、残りの物質は恒星の周りを回る円盤状の構造を形作ります。この円盤を原始惑星系円盤といい、この中で星間塵が合体成長を繰り返すことで惑星が作られます。惑星形成論とは、肉眼では見えないような小さな塵が、如何にして数1000 kmもの巨大な岩石の塊へと至るのかを論じる学問と言えます。

さて、この星間塵ですが、天文観測により、そのほぼすべてがアモルファス(非晶質)だと考えられています [1]。その一方で、地球上には様々な結晶が存在しています。自然に産出する代表的な結晶としては、カンラン石や輝石、石英などの鉱物の結晶が挙げられます。地球上に限らず、宇宙からやってくる隕石や、小惑星イトカワから採取した岩石試料にもこれらの結晶が含まれています [2]。これらの事実は、アモルファスな星間塵が惑星形成の過程において結晶化したことを示唆しています。

惑星形成においては、固体物質の合体成長という過程だけでなく、アモルファスの結晶化という物質科学的な進化が重要であると言えます。

1.2 結晶から分かること

雪の結晶には、平板状、角柱状、樹枝状など様々な形がありますが、これは雪の結晶が成長する際の大気温度と水蒸気量によって決まることが知られています [3]。つまり、原理的には、地上に降ってくる雪の結晶の形を見れば、それが作られた上層大気の状態を推測することができるということです。このことを、雪結晶の形と成長条件との関係を明らかにした中谷宇吉郎は「雪は天からの手紙」と言い表しました。

結晶の形の変化を成長条件と関係して表示した結晶の形態的な相図をモルフォドロムといいます¹。ここで、雪結晶だけでなく、様々な鉱物結晶に関するモルフォドロムが得られたとすると、どういうことが言えるのでしょうか。例えば、ダイヤモンドは1万気圧を超える地球深部で作られます。その環境がどのようなものであるか、我々人間は直接観測することはできません。ですが、ダイヤモンドのモルフォドロムが手元があれば、ダイヤモンドの形を通じて、間接的に地球深部の環境を推定することができるでしょう。また、宇宙から地球に飛来する隕石には、約46億年昔の初期太陽系において作られた鉱物結晶が含まれています。隕石に含まれる鉱物結晶のモルフォドロムがあれば、鉱物結晶の形を通じて、間接的に46億年昔の初期太陽系の環境をうかがい知ることができるでしょう。このように、結晶の形はそれが作られた当時の環境を記録していると言えます。

では、ある成長条件が与えられたとき、結晶はどのように成長するのでしょうか。これを論じる学問が結晶成長学です。

¹最初のモルフォドロムは雪結晶についてのものであり、これを中谷ダイアグラムと呼ぶ。

1.3 結晶成長学

摂氏 0°C において氷が水に接しているとき、氷は成長もしなければ、融解することはありません。熱平衡状態だからです。温度を下げて氷点下にするとき、氷は成長し始めます。温度を下げたことで、氷の自由エネルギーが水よりも低くなるからです。このとき、氷と水の自由エネルギーの差のことを結晶化駆動力といいます。

直感的には、駆動力が大きくなればなるほど結晶は速く成長すると思われるでしょう。では、成長速度は駆動力に比例するののかというと、必ずしもそうとは限りません。つまり、結晶成長速度 R と駆動力 $\Delta\mu$ の関係を

$$R = \beta\Delta\mu \quad (1)$$

と表したとき、係数 β は一定とは限らないということです。ここで β をカイネティック係数といいます。 β の値は、同じ結晶・同じ駆動力であっても結晶面ごとに異なりますし、不純物の存在によっても影響を受けます。物体に作用する力と運動との関係を論じる学問を力学といいます。これに倣えば、結晶成長学とは結晶化駆動力と結晶成長速度との関係を論じる学問といえます。

1.4 本テキストの内容

結晶成長学の理論的な考え方を、2つの研究例に基づいて解説します。1つ目のテーマは、地球惑星科学分野への応用を狙いとした「急冷するマグマからの鉱物結晶の成長」であり、2章にて詳しく述べます。2つ目のテーマは結晶成長学分野における研究テーマのひとつである「結晶成長における不純物効果」であり、3章にて述べます。本テキストでは、まずは結晶成長学という学問に興味を持ってもらうことを目的とし、研究背景を中心に解説します。研究手法や結果の詳細については、提示した参考文献をご覧ください。当日の集中ゼミにご参加頂ければ幸いです。

2 急冷するマグマからの鉱物結晶の成長

2.1 鉱物の成長と濃度境界層

鉱物結晶の多くは冷却するマグマの中で作られます。マグマとは珪酸塩が溶けたものであり、主要な成分としては SiO_2 、 Al_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 CaO などが挙げられます。しかし、マグマから晶出する鉱物が、生みの親であるマグマと同じ化学組成とは限りません。例えば、代表的な造岩鉱物であるカンラン石は主に $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ という化学式で表され、 Al_2O_3 や CaO はほとんど含みません。よって、これらの成分はカンラン石の成長に伴ってマグマへと吐き出されていき、結果としてマグマの化学組成が変化していきます。鉱物成長に伴うマグマ組成の変化を結晶分化作用といいます。

鉱物の成長が十分に遅いときは、マグマへと吐き出された成分はマグマ中で拡散し、空間的にほぼ一様と見なすことができます。しかし、鉱物の成長が速い場合は、マグマ中での拡散が追いつかず、吐き出された成分は成長す

る鉱物の周囲に濃集します。これを濃度境界層といいます。濃度境界層が生じると、その中で成長する鉱物の特徴に様々な影響を与えます。

例えば、組成帯構造に対する影響が挙げられます。結晶分化作用によってマグマの組成が変化していくと、それに合わせて鉱物の組成も変化していきます。鉱物内部の元素拡散は一般に遅いため、マグマ組成の変化を反映した鉱物組成の変化が、成長する鉱物内部に組成勾配として残ります。濃度境界層が生じるような成長条件においては、それが生じない場合に対して、組成帯構造のパターンが変わります [4-6]。

次に、流体包有物の化学組成に対する影響が挙げられます。流体包有物とは、鉱物が成長する際にその周囲のマグマを取り込んだものであり、鉱物を生み出す母体となったマグマの組成を推定する手がかりになります。しかし、濃度境界層が生じていた場合、流体包有物の化学組成は境界層内の組成を反映したものとなり、それはマグマのもともとの組成とは異なる可能性が指摘されています [7-11]。

また、濃度境界層によって同位体分別が生じる可能性があります [12-14]。同位体は化学的性質は同じですが、質量が異なります。一般に重い同位体は拡散が遅く、拡散が遅いということは濃度境界層がより顕著に発達するわけですから、鉱物への取り込みにも影響が出るでしょう。

最後に、鉱物の形に対する影響が挙げられます。熱平衡状態における鉱物の形は、界面エネルギーの小さな面で囲まれた多面体になります。これを平衡形といいます。結晶の形は成長の結果として獲得されたものであり、その形は一般には平衡形とは異なりますが、非平衡度が小さいときは成長速度の遅い面で囲まれた多面体となります。ですが、濃度境界層が形成されるようになると、平らな結晶面がわずかな揺らぎに対して不安定化することが知られています。これを **Mullins-Sekerka 不安定** といいます [15]。その結果、樹枝状結晶のような複雑な形の鉱物が形成されます。

2.2 濃度境界層の理論的扱い

鉱物の成長に伴う濃度境界層の理論解析は、従来は主に Smith の解析解 [16] に基づいていました。Smith の解析解は、以下の仮定を置いた上で、濃度境界層内の元素分布の時間変化を厳密に解いたものです。

Smith の解析解の仮定

1. 固液界面は平面とし、垂直方向への一次元成長のみを考慮する。
2. 成長速度は一定とする。
3. 固相内の元素拡散は無視する。
4. 分配係数 (元素ごとの固相と液相の濃度比) は一定とする。
5. 異なる成分間の相互作用は無視する。

Smith の解析解は、鉱物がある速度で成長するときに、どの程度の境界層効果が現れうるのかの目安をつけるという点では非常に有効でしょう。です

が、より現実に近い状況で定量的な解析をするには、状況が理想化されすぎています。

例えば、鉱物の成長速度は一定とは限りません。一定の非平衡条件下において成長する結晶は、拡散律速の場合、成長速度は時間の平方根に反比例します [17]。一方、マグマが一定の率で冷却する場合、結晶成長速度は時間に対して指数関数的に増大します [18]。このように、鉱物の成長速度は一般に時間変化を伴い、それは環境の変化の仕方に依存します。また、平坦な固液界面の一次元成長のみを扱っているため、樹枝状結晶のような複雑な形の鉱物には適用できません。鉱物が流体包有物を取り込む際には平らな界面が変形する必要があることから、流体包有物の解析においても空間一次元近似の影響があるかもしれません。

2.3 新しい数値解析手法の提案

Smith の解析解が適用できないような、より一般的な状況における鉱物形成ダイナミクスの数値解析手法として、私はフェーズフィールド法 (phase-field 法、以下 PF 法) に着目しています。PF 法は純物質の凝固過程を扱う強力な数値解析手法として提案され、三次元樹枝状結晶の成長を再現したことでその有効性が認識されました [19]。その後、多成分合金の凝固へと拡張され、金属工学分野における材料設計等に広く活用されています。

PF 法では、秩序変数場 $\phi(\mathbf{r})$ を用いて固相と液相を区別します。例えば、位置ベクトル \mathbf{r} が固相内部を指すときには $\phi = 1$ 、液相内部を指すときには $\phi = 0$ と定めます。固相と液相の境界では、 ϕ は有限の幅 $\sim \delta$ を持つ遷移層を挟んで $\phi = 1$ から 0 まで滑らかに変化します。固液界面が有限の幅を持つことから、diffuse-interface モデルとも称されます。PF 法のメリットは、 $\phi(\mathbf{r})$ の勾配によって固液界面の位置が定まるため、界面位置を明示的に追跡する必要がないことです。

PF 法では、固相の成長は $\phi(\mathbf{r})$ の時間発展として扱われます。時間発展方程式は、自由エネルギー最小の原理によって導出されます。まず固相液相を含む系の自由エネルギーを現象論的に定義し、それが時間とともに単調減少するように $\phi(\mathbf{r})$ の時間変化の向きを定めます。結果として、 $\phi(\mathbf{r})$ に関する以下のような放物型偏微分方程式が得られます。

$$\frac{1}{M} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \epsilon^2 \nabla^2 \phi - W g_\phi(\phi) + p_\phi(\phi) \Delta \mu \quad (2)$$

ここで、 M, ϵ, W はモデル・パラメータ、 $p_\phi(\phi), g_\phi(\phi)$ は ϕ の関数です。これは数学的には非定常拡散方程式とまったく同じ形をしており、一般的な差分法で容易に数値計算することができます。多成分系の場合は、この式に加えて濃度場の発展方程式を解きます。

図 1 に数値計算の一例を示します。これは、 Mg_2SiO_4 という化学式で表されるフォルステライト (forsterite, 以下 Fo) という鉱物結晶が、成分として MgO と SiO_2 のみを含む液相内で成長する様子を示しています。初期液相組成は Fo よりも SiO_2 に富んでおり、Fo は過剰な SiO_2 をすべて液相に吐き出しながら成長します。初期条件として温度 $T_0 = 2100$ K における固液平衡を仮定し、時刻 $t = 0$ ms にて突然 $T_s = 2000$ K まで温度が下がった状況を想定しました。Fo は右に向かって成長していき、固液界面前方には濃度境界層が

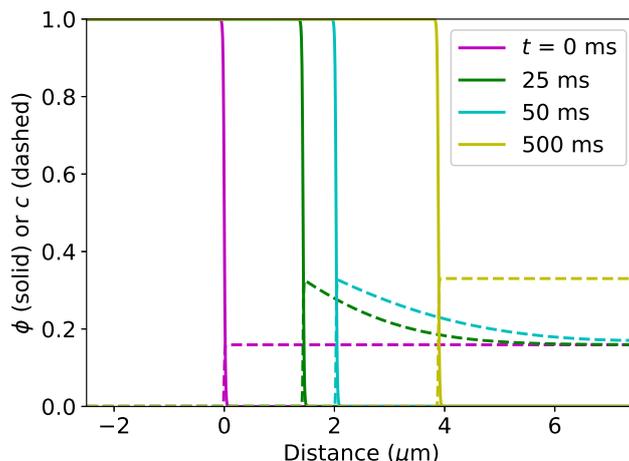


図 1: フォルステライト (Mg_2SiO_4) の一次元方向成長の計算結果 (Miura, in prep.). 実線は ϕ を表し、左側 ($\phi = 1$) が固相のフォルステライト、右側 ($\phi = 0$) が液相である。液相に含まれている成分は MgO と SiO_2 のみであり、フォルステライト組成より SiO_2 に富んでいるとした。破線は濃度 c を表しており、過剰な SiO_2 の分布を表す。

生じている様子が分かります。成長速度は経過時間の平方根に反比例して減速しました。最終的には、液相全体が SiO_2 に富んで、Fo の成長が完全に停止しました。

この手法の特筆すべき点は、系の自由エネルギーさえ定義できれば、あとは自動的に固相の成長を扱うことができ、空間多次元への拡張も容易である点です。珪酸塩系の自由エネルギーは古くから研究されており、MELTS [20] や FactSage [21] などの熱力学データベースとしてまとめられています。地球惑星科学分野において構築されてきた熱力学データベースを PF 法と組み合わせることで、多様な系における鉱物形成の数値計算が可能になるでしょう。

3 結晶成長における不純物効果

3.1 結晶成長ヒステリシス

不純物の存在によって結晶成長が大きく影響を受けることは古くから知られていました。不純物が結晶成長に及ぼす影響としては、結晶の形の変化、成長速度の変化、結晶成長の阻害、核形成率の変化や多形の制御、欠陥生成や完全性への影響など、非常に多岐にわたります。鉱物結晶は様々な不純物が存在する中で成長するため、その成因を解明するためには、結晶成長における不純物の影響を理解しておくことが重要です。

結晶成長における興味深い不純物効果のひとつとして、結晶成長ヒステリシスが挙げられます。現実的な結晶は正の結晶化駆動力が与えられると成長します。ですが、不純物存在下では、低い過飽和度において結晶が成長しない

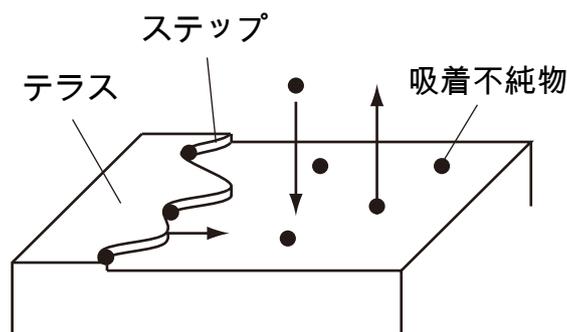


図 2: 結晶成長における不純物効果の模式図 ([22] の図を改変)。

領域 (dead zone) が現れることがあります。例えば、結晶化駆動力を少しずつ減少させていくとしましょう。結晶の成長速度は少しずつ減少していき、駆動力がある値 $\Delta\mu_1$ になったときに成長が完全に停止します。この場合、dead zone 領域は $0 < \Delta\mu < \Delta\mu_1$ と表されます。ですが、結晶成長が完全に停止したのち、駆動力を $\Delta\mu_1$ 以上にまで増加させたとしても、結晶成長が再開しないことがあります。さらに駆動力を増加させ、 $\Delta\mu_2$ になったときにようやく結晶成長が再開したとしましょう。この場合、dead zone 領域は $0 < \Delta\mu < \Delta\mu_2$ と表されます。つまり、駆動力の変化のさせかたに応じて、dead zone 領域の広さが変わります。すなわち、ヒステリシスです。

3.2 理論モデル

結晶成長ヒステリシスはなぜ生じるのでしょうか。不純物は、結晶表面に吸着すると、その成長を阻害します。図 2 に模式図を示します。結晶表面には、ステップと呼ばれる原子スケールの階段があり、ここに原子や分子が取り込まれることによってステップが前進し、結晶面が一層一層積み重なることで成長します。これを層成長機構といいます。結晶表面に不純物が吸着すると、ステップがその場であたかもピン留めされたかのように曲げられます。曲がったステップは自由エネルギー的不利により前進速度が低下します。不純物が大量に吸着し、その間隔が狭くなってくると、ステップ前進は完全に停止してしまいます。これが dead zone に相当します。

吸着不純物の間隔が広いときには、ステップは完全に停止することなく、吸着不純物の隙間をすり抜けて前進し続けることができます。置いてけぼりにされた吸着不純物は、そのまま結晶内部に取り込まれるか、もしくはステップに押されて脱離してしまうでしょう。いずれにせよ、ステップが通り過ぎたあとは、吸着不純物のないきれいな結晶表面が復元されることとなります。つまり、不純物が吸着し続けるような状況であっても、ステップが結晶表面を頻繁に掃いているときには、結晶表面はきれいに保たれるということです。ですが、不純物によってひとたびステップ前進が妨げられてしまうと、結晶表面は汚れきってしまい、ちょっとやそっとでは再成長させることができなくなってしまいます。

これは、部屋の掃除に例えることができます。部屋の床には絶えず埃が降り積もっていきます。自炊をする人であれば油污れもあるでしょう。こまめに

拭き掃除をしてやれば床を清潔に保つことができます。サッと拭けば汚れが落ちますから、拭き掃除をする心理的エネルギー障壁も小さいです。家事のプロが「こまめに掃除するのが一番!」と指南しているのも納得です。ですが、少しでも掃除をサボってしまうとどうになってしまうのか。埃が厚く降り積もり、あまつさえ油汚れと混じり合っただろどろの何かになっています。あっちを見ればカビも生えているかもしれません。ちょっと拭いたくらいじゃ取れやしません。見るのも嫌になってきます。こうして部屋は荒れ果てていき、掃除に取り掛かる心理的エネルギー障壁も大きくなってしまいます。

結晶成長ヒステリシスは、結晶表面における不純物吸着とステップ・ダイナミクスとの相互作用の結果として現れると考えられていました [23,24]。従来の理論モデルは平均場近似に基づいており、吸着不純物の配置や密度、ステップ前進速度やステップ間隔などの物理量は、時間・空間的に平均化して扱われていました。ですが、実際の結晶成長においては、これらの物理量は結晶面上の場所によって異なりますし、時間的にも変動します。このような現実的な状況において、平均場近似が予想する通りにヒステリシスが現れるかどうかについては検証されていませんでした。

3.3 数値計算によるヒステリシスの再現

私は、結晶表面における不純物吸着とステップ・ダイナミクスとの相互作用を数値的に調べるため、PF法に基づいた新しい定式化を提案しました [25–27]。2.3節で説明したとおり、PF法はもともとは凝固問題を扱う数値計算法として発展しました。ですが、秩序変数 $\phi(\mathbf{r})$ を工夫すれば、結晶面上の二次元ステップ・ダイナミクスを扱うことも可能です [28]。凝固問題では $\phi(\mathbf{r})$ は相の違いを表しましたが、ここでは結晶面の高さを $\phi(\mathbf{r})$ で表すことにします。テラス領域では $\phi(\mathbf{r})$ は一定で、ステップにおいて $\phi(\mathbf{r})$ が滑らかに変化するようにすれば良いでしょう。これにより、任意の形のステップを持つ結晶表面を数学的に表現することができます。あとは、結晶表面の自由エネルギーを $\phi(\mathbf{r})$ の汎関数として現象論的に定義し、自由エネルギー最小の原理から時間発展方程式を導出するだけです。吸着不純物の数値モデルは文献 [26] を参照してください。不純物のランダム吸着脱離過程はモンテカルロ法に基づいてモデル化しました [27]。

計算結果の一例を図3に示します。結晶表面にらせん転位が露出していると、ステップが転位を中心としたらせん状となり、それが転位周囲をぐるぐると回転するように層成長します。黒い点は結晶表面に吸着した不純物を表しています。図は、過飽和度を $\sigma = 0.12$ から一定の率で下げていき、 $\sigma = 0.08$ となった時点のスナップショットを示しています。この時点ではステップの通過頻度が高く、結晶表面はステップによって頻繁に掃除されるため、吸着不純物は比較的少なく、結晶は成長し続けることができます。ですが、このまま過飽和度を下げていくと、いずれステップ前進が停止し、結晶表面は不純物によって汚染されてしまいます。その後過飽和度を増加させても、結晶成長はなかなか再開せず、結晶成長が停止したときよりも過飽和度を高くしてようやく再成長します。ヒステリシスが現れる過飽和度領域は、平均場理論 [22] の予想とよく一致しました。

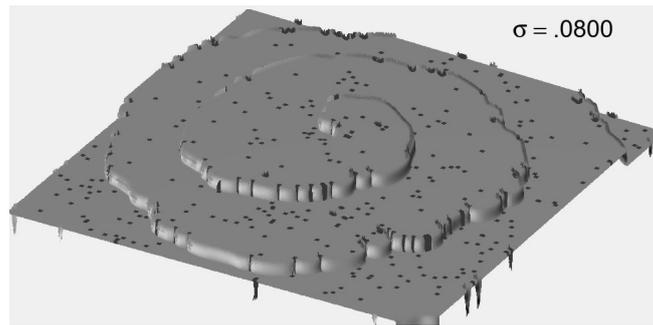


図 3: 不純物存在下におけるらせん成長の数値計算結果。黒い点が吸着不純物を表す。過飽和度を $\sigma = 0.12$ から $\sigma = 0.02$ まで一定の率で減少させている途中のスナップショットを示す。

4 まとめ

今回は、フェーズフィールド (PF) 法に基づいた結晶成長の理論的研究と、地球惑星科学への応用例についてご紹介しました。PF 法は結晶成長過程の数値計算法として非常に有用ですが、地球惑星科学分野にはまだ普及しているとは言えません。PF 法に基づいた数値計算は、地球惑星科学分野における新しい理論的研究手法になるであろうと期待しています。

参考文献

- [1] F. Kemper, W. J. Vriend, and A. G. G. M. Tielens, *Astrophys. J.* **609** (2004) 826–837.
- [2] T. Nakamura, T. Noguchi, M. Tanaka, M. E. Zolensky, M. Kimura, A. Tsuchiyama, A. Nakato, T. Ogami, H. Ishida, M. Uesugi, T. Yada, K. Shirai, A. Fujimura, R. Okazaki, S. A. Sandford, Y. Ishibashi, M. Abe, T. Okada, M. Ueno, T. Mukai, M. Yoshikawa, and J. Kawaguchi, *Science* **333** (2011) 1113–1116.
- [3] U. Nakaya, M. Hanajima, and J. Muguruma, *J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. II* **5** (1958) 87–118.
- [4] J. T. Wasson, *Lunar Planet. Sci. Conf.* **35** (2004) 9113.
- [5] C. Bouvet de Maisonneuve, F. Costa, C. Huber, P. Vonlanthen, O. Bachmann, and M. A. Dungan, *Contrib. Mineral. Petrol.* **171** (2017) 56.
- [6] A. S. Pamukcu, M. S. Ghiorso, and G. A. R. Gualda, *Contrib. Mineral. Petrol.* **171** (2016) 105.
- [7] D. Baker, *Contrib. Mineral. Petrol.* **156** (2008) 377–395.
- [8] M. J. Severs, J. S. Beard, L. Fedele, J. M. Hanchar, S. R. Mutchler, and R. J. Bodnar, *Geochim. Cosmochim. Acta* **73** (2009) 2123–2141.

- [9] B. Cesare, A. Acosta-Vigil, O. Bartoli, and S. Ferrero, *Lithos* **239** (2015) 186–216.
- [10] H. Geiger, A. K. Barker, and V. R. Troll, *Sci. Rep.* **6** (2016) 33629.
- [11] A. Donovan, J. Blundy, C. Oppenheimer, and I. Buisman, *Contrib. Mineral. Petrol.* **173** (2018) 1.
- [12] E. B. Watson and T. Müller, *Chem. Geo.* **267** (2009) 111 – 124.
- [13] E. B. Watson, *Contrib. Mineral. Petrol.* **172** (2017) 61.
- [14] M. Fortin, E. B. Watson, and R. Stern, *Earth Planet. Sci. Lett.* **480** (2017) 15–24.
- [15] W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 444–451.
- [16] V. G. Smith, W. A. Tiller, and J. W. Rutter, *Can. J. Phys.* **33** (1955) 723–745.
- [17] G. V. Kidson, *J. Nuc. Mater.* **3** (1961) 21–29.
- [18] H. Miura and T. Yamamoto, *Astron. J.* **147** (2014) 54 (9pp).
- [19] R. Kobayashi, *Physica D* **63** (1993) 410–423.
- [20] M. S. Ghiorso and R. O. Sack, *Contrib. Mineral. Petrol.* **119** (1995) 197–212.
- [21] <http://www.rccm.co.jp/product/thermodynamics/factsage/>.
- [22] H. Miura and K. Tsukamoto, *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 3588–3595.
- [23] R. W. Friddle, M. L. Weaver, S. R. Qiu, A. Wierzbicki, W. H. Casey, and J. J. De Yoreo, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** (2010) 11–15.
- [24] M. L. Weaver, S. R. Qiu, R. W. Friddle, W. H. Casey, and J. J. De Yoreo, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 2954–2959.
- [25] H. Miura and R. Kobayashi, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 2165–2175.
- [26] H. Miura, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 4142–4148.
- [27] H. Miura, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 2033–2039.
- [28] R. Kobayashi, Selected Topics on Crystal Growth, 14th International Summer School on Crystal Growth, American Institute of Physics, 2010, pp. 282–291.