

IIII 特集：惑星科学×微小重力（惑星科学における微小重力の役割）IIII
（解説）

超高過飽和環境下で生成するナノ粒子の表面自由エネルギーと吸着係数の同時決定と微小重力実験の重要性

木村 勇気¹・野沢 貴也²・田中 今日子³
三浦 均¹・真木 孝雄⁴・塚本 勝男¹・左近 樹⁵・稲富 裕光⁶

Simultaneous Determination of Surface Free Energy and Sticking Probability of Nanoparticles Formed under Highly Supersaturated Environments and Importance of Microgravity Experiments

Yuki KIMURA¹, Takaya NOZAWA², Kyoko K. TANAKA³, Hitoshi MIURA¹,
Takao Maki⁴ Katsuo TSUKAMOTO¹, Itsuki SAKON⁵ and Yuko INATOMI⁶

Abstract

The gas evaporation method, which is a typical smoke experiment, has a history of almost half century. Nevertheless, there has been almost no report concerning nucleation in a smoke in view of crystal growth. Here, we observed a nucleation process of thermally evaporated manganese vapor in an argon gas using a Mach-Zehnder type interferometer and showed that nanoparticles homogeneously condense only in very highly supersaturated environments. Condensation occurred at 660-785 K well below the equilibrium temperature and the degree of supersaturation was as high as $\sim 5 \times 10^4$. Based on the condensation temperature and size of the condensed particles, which were measured by transmission electron microscopy, we determined the surface free energy and sticking coefficient for nucleation of Mn at 1106 ± 50 K to be 1.57 ± 0.35 J/m² and $0.42_{-0.21}^{+0.42}$, respectively, by means of a semi-phenomenological (SP) nucleation theory. The large errors in these two parameters will be decreased by microgravity experiments.

Keyword(s): Nucleation, Cosmic dust, Nanoparticles, Interferometry

1. はじめに

核生成は、生成物質のサイズやその分布、数密度や形態、構造などを決定するイベントであることから¹⁾、その制御はボトムアップ的な物作りにおいて最も重要なプロセスである。また、生体鉱物や宇宙の塵の生成過程を知る上でも、核生成の理解は不可欠である。我々は特にダストと呼ばれる宇宙の塵に注目している。ダストは惑星や生命の材料であるとともに、宇宙における分子生成の下地として働き、星間空間のエネルギー収支を支配していることから、天体進化に伴うダストの生成過程や変質

過程を知ることは非常に重要である。

近年の天体観測は、宇宙初期にも大量のダストが存在することを発見しており、星間ダストの形成・進化史は近代天文学における重要な研究テーマの一つとなっている。星間ダストの主な形成場所は、低中質量星の星風中および超新星爆発によって放出されたガス中であると考えられているが、形成されるダストの組成・サイズ・供給量はよくわかっていない。天文学的環境におけるダスト形成計算は、古典的核形成理論に基づいて行われているのが現状であり、その妥当性については長年議論されている。特に表面自由エネルギーと吸着係数は、核生成

-
- 1 東北大学 大学院理学研究科 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3
Department of Earth and Planetary Materials Science, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578.
- 2 東京大学 数物連携宇宙研究機構 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 5-1-5
Institute for the Physics and Mathematics of the Universe, University of Tokyo, Kashiwa.
- 3 北海道大学 低温科学研究所 〒060-0819 札幌市北区北 19 条西 8 丁目
Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0819.
- 4 オリンパス株式会社 〒192-8507 東京都八王子市石川町 2951
Product Development Department 1, Micro-Imaging Systems Division, Olympus Corporation.
- 5 東京大学 大学院理学系研究科 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
Department of Astronomy, Graduate School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033.
- 6 宇宙航空研究開発機構 〒252-5210 神奈川県相模原市中央区由野台 3-1-1
Institute of Space and Astronautical Science, Yoshinodai, Sagami-hara, Kanagawa 229-8510.
(E-mail: ykimura@m.tohoku.ac.jp)

理論から核生成温度や最終的な粒子サイズ、数密度を見積もる際に大きな不定性を与えることから、宇宙ダストの生成過程を理解するのに最も重要なパラメーターであるが、計算では、ナノ粒子の表面エネルギーとしてバルクに対する実験値が使用され、固体表面への原子の吸着係数は基本的に 1 と仮定されている。しかし、例えば、酸化チタンのナノ粒子の表面自由エネルギーはバルクに比べて 30% も大きな値をとることが知られている²⁾。また吸着係数においては、微小重力実験中でガスから亜鉛粒子を生成した際の値が 10^{-5} と見積もられている³⁾。これらの物理パラメーターの不定性は、特に形成されるダストのサイズに大きな影響を与えるため⁴⁾、結果として星間空間中での衝撃波によるダスト破壊効率や、分子雲中でのダスト成長効率にも決定的な影響を及ぼす。それゆえ、表面自由エネルギーや吸着係数などの基礎データは、星間ダストの進化を明らかにする上で決定されるべき重要な物理量となっている。

均質核生成によって大きな過冷却下で形成する宇宙ダストは、臨界核の大きさが原子数個から数十個のクラスターの領域であり⁵⁾、その実効的な表面自由エネルギーを知る必要がある。本研究では、ナノ粒子（ダスト類似物）が、ガスから均質核生成を経て生成する環境⁶⁻⁸⁾を干渉計を用いて計測し、得られた実験結果と核生成理論を組み合わせることで、ナノメートルサイズの固体マンガン粒子の表面自由エネルギーと吸着係数を同時に決定することに成功した成果を報告する。

2. 実験方法

平均自由行程を小さくする為に導入した純度 99.9999 % のアルゴンガス 2.0×10^4 Pa 中でマンガン粉末を加熱蒸発させることで、マンガンナノ粒子を生成した。圧力は隔膜真空計 (ULVAC CCMT-1000D) と pirani/cold cathode combination gauge (Preiffer PKR 251) によってモニタした。蒸発源の温度は放射温度計 ($\lambda = 0.8 - 1.6 \mu\text{m}$, FTZ2, Japan Sensor Co.) を用いて測定した。Mach-Zehnder 干渉計には、波長 632.8 nm の偏光 He-Ne レーザーと 532 nm の半導体レーザーを設置しているが、今回は 632.8 nm の 1 波長を用いた実験結果について述べる。Fig. 1 に装置の写真と光路を示す。

ガスの屈折率は非常に小さく、導入したアルゴンガスの圧力 ($P_{Ar} = 2.0 \times 10^4$ Pa) では、632.8 nm の波長に対してわずかに $(n-1)_{Ar} = 5.266 \times 10^{-5} \pm 0.016 \times 10^{-5}$ (293.15 K の時) である⁹⁾。ここで、温度 T が 25 K 上昇すると、式(1)から屈折率は 4.824×10^{-5} になり、その変化はわずか 4.4×10^{-6} である。

$$n_{Ar}(T, P) - 1 = \frac{[n_{Ar}(273.15, P_0) - 1] P_{Ar}}{1 + a\Delta T P_0} \quad (1)$$

ここで、 ΔT , P はそれぞれアルゴンガスの温度変化および圧力、 a は膨張率 (0.003663 K^{-1})、 P_0 は 101333.25 Pa とする。

微小な屈折率変化を検出する為、蒸発源を光路に対してできるだけ長く設置することで、蒸発ガス分子の柱密度を稼いだ。これにより、温度や蒸発ガス濃度の違いによるわ

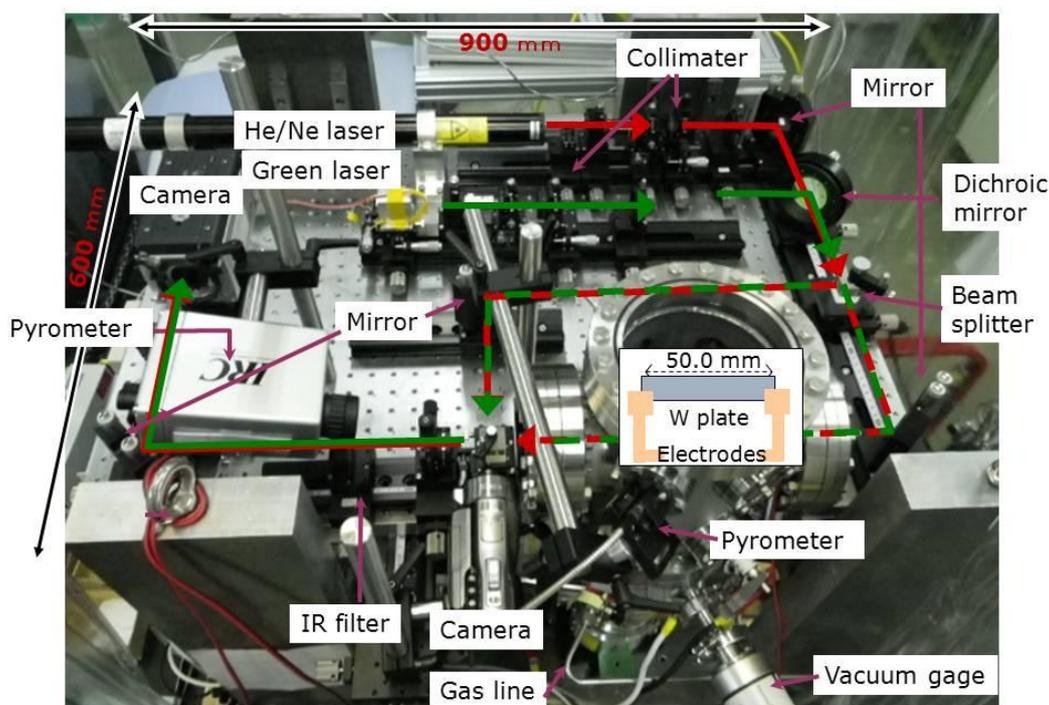


Fig. 1 A photograph of the Nanoparticles generator indicated by dotted circle and a Mach-Zehnder-type interferometer. The evaporation source indicated in a box on the dust generator has been prepared in parallel to the lasers. Red and green arrows show the optical path.

ずかな屈折率変化を検出することに成功した^{5,10,11)}. 例えば, 50 mm の長さの蒸発源を光路に平行に設置すると, 1×10^{-6} 以下の屈折率変化を捉えられる. これは, 2×10^4 Pa のアルゴンガスの温度が, 298 K から 301 K に上昇する際の屈折率変化に対応している. 干渉像は HD-TV カメラ (SONY HDC-X300) と HD レコーダー (Panasonic AG-HPG20) を用いて記録した. また, 蒸発源からの熱輻射による光は赤外カットフィルター (>50% at 330-680 nm) にて取り除いた. **Fig. 2** に蒸発源として用いた V 字型のタングステン板 (板厚 0.1 mm) を加熱する前後の 1 波長の干渉像を示す. マンガン粉末を用意する前, またはマンガンの分圧が十分小さく, 屈折率に影響を及ぼすことのない温度領域では, 縞の縦方向の変位 Δd は式(2)に示すようにアルゴンガスの屈折率変化に依存する.

$$\Delta d = [n_{Ar}(T_i, P_i) - n_{Ar}(T, P)] \frac{l}{\lambda} \quad (2)$$

ここで, Δd は縞の変化量, T_i , P_i はそれぞれ初期温度および初期圧力, λ は光の波長 (632.8 nm), l は蒸発源の長さ (50 mm) とする.

蒸発したマンガンのガスは冷却して直ちに過飽和状態となる. 周囲に不均質核生成できる下地は存在していないことから, 過冷却が進むとやがて均質核生成を経て凝縮する. 凝縮直前の屈折率を Mach-Zehnder 干渉計で検出することで, マンガン蒸気の温度と濃度を求めて凝縮温度と過飽和度を決定した.

3. 実験結果と考察

3.1 核生成温度と濃度の決定

Figure 2 にアルゴンガス中でマンガン粉末を加熱蒸発させた結果生じた, マンガンのナノ粒子からなる煙の干渉像を示す. 加熱により蒸発源近傍のガスが温められると, 屈折率は式(1)に従って変化する. すると, 式(2)に示すように, 干渉縞は温度上昇に伴って上方に移動する. その結果, 干渉縞は蒸発原近傍の温度場を反映して全体に山形のプロファイルを持つ. ここで, マンガンが蒸発すると, アルゴンガスとの屈折率の差分だけ屈折率が大きくなり, 温度上昇による干渉縞の動きが抑制される. この時, 干渉縞の動きは次式(3)に従う.

$$\Delta d = [n_{Ar}(T_i, P_i) - n_{Ar}(T, P - P_{Mn}) - n_{Mn}(T, P_{Mn}) + 1] \frac{l}{\lambda} \quad (3)$$

核生成が起こり煙が生成すると, その領域だけ屈折率が大きくなるために, **Fig. 2C** に示すように干渉縞は下に引っ張られる. 蒸発したマンガンの蒸気は, 高温の蒸発源が作るアルゴンガスの対流によって急激に冷やされ, 過飽和状態になり均質核生成を経てナノ粒子を形成する. ここで, 核生成する直前の温度と圧力から核生成に必要な過飽和度 ($S = P / P_e$) を求める. 核生成は, 生成したナノ粒子のレイリー散乱によるレーザー光の減光と, 局

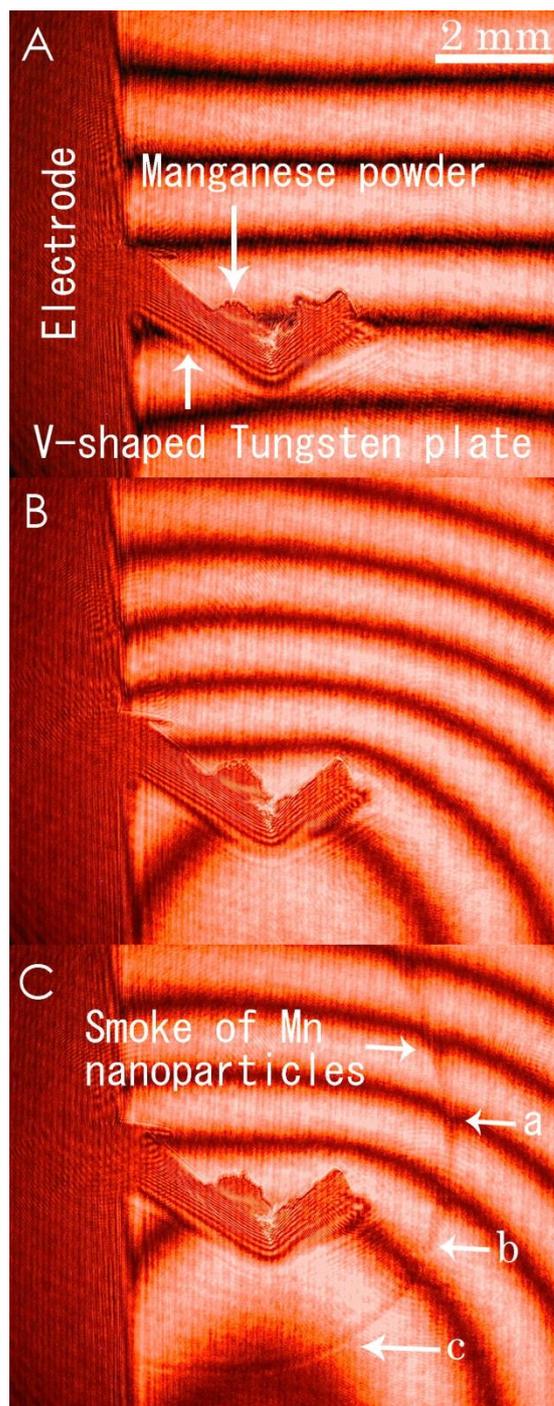


Fig. 2. Typical interferograms taken along the longer axis of the v-shaped tungsten plate with source temperatures of (A) room temperature, (B) 1965 K, and (C) 2058 K in argon at 2.0×10^4 Pa. The tungsten plate was 0.1 mm thick and 50 mm long and was oriented parallel to the optical path. Interferogram (C) suggests that nucleation occurred homogeneously around the evaporation source. Nucleated smoke particles flowed upwards as a result of the convection current generated in the ambient gas.

所的な屈折率の増大によって確認する。次の章に述べるように、核生成は非常に大きな過飽和度で起こるので、粒子の成長速度はHertz-Knudsenの式から $1.4 \times 10^5 \text{ nm s}^{-1}$ になり、生成粒子サイズから、その成長に要する時間は 10^{-4} s 程度であると見積もられる。対流の速度 0.12 m s^{-1} から、核生成した粒子は成長途中で $12 \text{ }\mu\text{m}$ 程度移動する。これは、吸着係数を 0.4 として見積もった値である。煙の幅は $100 \text{ }\mu\text{m}$ のオーダーであることから (Fig. 2C), 核生成領域と煙が確認できる領域はほぼ等しいとみなせる。

生成した煙は、熱対流によって上方に運ばれた後に、透過電子顕微鏡用の銅グリッドに張り付けた非晶質炭素薄膜上に堆積する。ここで、一部は循環して下方に回りこんで不均質核生成サイトになり得る。しかし、核生成の温度と圧力は煙が発生する直前の値を用いており、また煙が回りこむ前に蒸発源温度を下げた実験を終えることから、蒸発源近傍には不均質核生成サイトになり得る粒子は存在していない。また、ガス中蒸発法によって生成した粒子の中心領域を高分解能透過電子顕微鏡観察した結果、異なる結晶相や不純物などの不均質核生成サイトやアルゴン原子の存在による歪などが見られたことはなく、今回の一連の実験においても見られなかった。よって、均質核生成環境をその場観察している実験であると考えている。

凝縮は蒸発源周囲で3次的に起こる。Fig. 2Cのbに着目すると、 1965 K で蒸発したマンガンは、分圧と温度がそれぞれ $2736 \pm 87 \text{ Pa}$ と $1100 \pm 7 \text{ K}$ の時に凝縮した。この分圧でのマンガンの平衡温度は 1760 K であることから、核生成は 660 K の高過冷却環境下で起こったことが分かる。また、 1100 K でのマンガンの平衡蒸気圧 ($4.4 \times 10^{-2} \text{ Pa}$) を考えると、 6.1×10^4 もの高過飽和になっていた。同様に Fig. 2C 中の矢印 a, c で示す領域について計算を行うと、その平均的な凝縮温度と分圧はそれぞれ $1106 \pm 50 \text{ K}$ と $2600 - 6500 \text{ Pa}$ になり、マンガンの核生成は $\sim 5 \times 10^4$ の高過飽和環境下で起こったと結論付けられる。

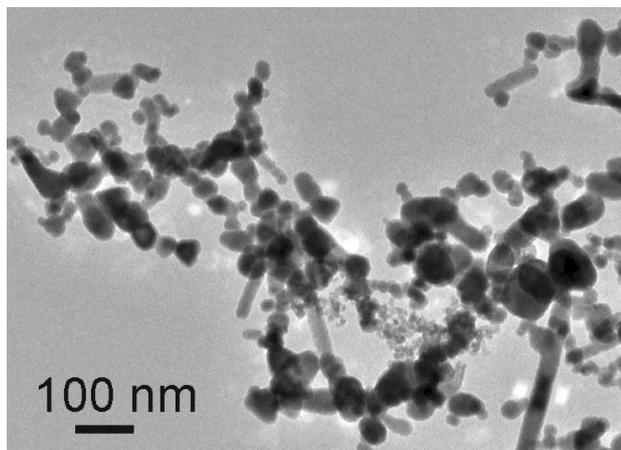


Fig. 3 A typical transmission electron microscope image of Mn nanoparticles. The mean radius of the particles was $13.7 \pm 0.5 \text{ nm}$.

3.2 成長速度

今回の実験における平均自由行程は $1.17 \times 10^{-5} \text{ m}$ であり、生成粒子サイズ ($2 \times 10^{-8} \text{ m}$) と比べると非常に長いことから、Knudsen 数は 1 よりも十分に大きいとみなせる。そこで、以下に示す Hertz-Knudsen の式(4)を用いて成長速度を見積もる。

$$R = \alpha \Omega (P_{Mn} - P_e) / (2\pi m K T)^{1/2} \quad (4)$$

ここで、 α は吸着係数、 Ω は分子体積 ($1.22 \times 10^{-29} \text{ m}^3$), P_{Mn} は核生成領域でのマンガンの分圧 ($2600-6300 \text{ Pa}$), P_e は平衡蒸気圧 [$(2.2-9.5) \times 10^{-2} \text{ Pa}$], m は分子質量 ($9.11 \times 10^{-26} \text{ kg}$), K はボルツマン定数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T は核生成領域の絶対温度 ($1106 \pm 50 \text{ K}$) である。後に求める吸着係数 0.4 を用いると、成長速度は $1.4 \times 10^5 \text{ nm s}^{-1}$ と求まる。

Figure 3 に非晶質炭素薄膜を張り付けた透過電子顕微鏡用の銅グリッド上に直接採取したマンガン粒子の透過電子顕微鏡像を示す。およそ 5000 個の粒子について、その短軸と長軸の平均を粒子サイズとして測定し、平均半径を 13.7 nm と決定した。

3.3 表面自由エネルギーと吸着係数の決定

半現象論 (SP: Semi-Phenomenological) 核生成モデル¹²⁾ から得られる核生成率を用いて非平衡凝縮計算¹³⁻¹⁵⁾を行い、核生成率がピークになる凝縮温度および最終的なダストの平均半径を求めた。SP 核生成モデルは、核生成率を決定する凝縮核の表面自由エネルギーをダイマー分子の結合エネルギーに関する第二ビリアル係数を用いて補正したものである¹²⁾。一般的に広く用いられている古

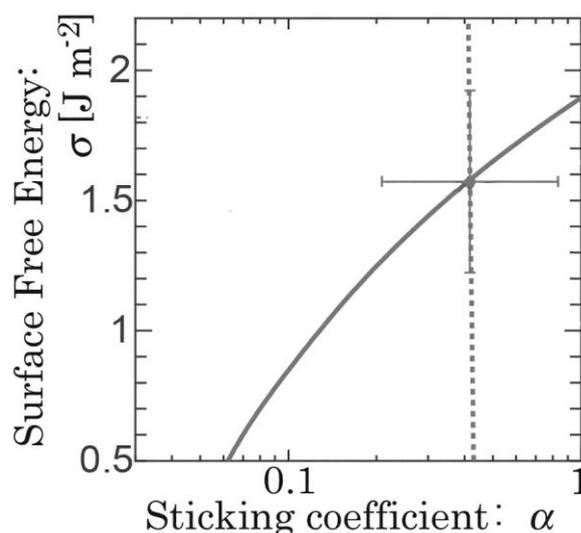


Fig. 4 The surface free energy σ against the sticking coefficient α obtained by the simulations using the SP nucleation model to explain the condensation temperature (solid line) and size of the resulting particles (dashed line) observed in the experiment.

典型的核生成理論¹⁶⁾では、凝縮核となるクラスターはマクロな物性と同様の性質を持つと仮定している。一方、核生成を支配するクラスターはナノサイズかそれ以下の微小な分子クラスターであり、マクロな物性と異なる。この違いが古典的核生成率の不定性の原因と考えられる。SPモデルは第二ビリアル係数を用いることにより、特にダイマーに対するギブス自由エネルギーは厳密に扱われており、それゆえ微小な分子クラスターの情報が含まれたモデルになっている。

計算の際、実験からは、Mnの初期分圧 (4.4×10^3 Pa) と初期温度 (1810 K)、系の冷却のタイムスケール ($t = 1.3 \times 10^{-3}$ s) だけを与え、その中で核生成と凝縮核の成長について計算することで、凝縮温度と生成粒子サイズを説明可能な値として表面自由エネルギーと吸着係数を求める¹¹⁾。これらの値は Fig. 2C 中の核生成位置 a-c の平均値である。冷却のタイムスケールは、蒸発したマンガンの蒸気が核生成位置まで到達するのに要する時間であり、 $t \approx X^2 / D$ で表される。ここで、 X は蒸発原から核生成位置までの距離 [$(1.8 \cdot 2.6) \times 10^{-3}$ m]、 D は拡散係数 ($2.92 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) で $D = \dot{c}A/3$ で表される。ここで、 \dot{c} はガスの平均速度 ($743\text{-}761 \text{ m s}^{-1}$)、 A はガス分子の平均自由行程 ($1.17 \times 10^{-5} \text{ m}$) で、それぞれ $\dot{c} = (8KT / \pi m)^{1/2}$ と $A = (\sqrt{2}NA)^{-1}$ と表される。ここで N は数密度 ($1.05 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$)、 A はマンガンとアルゴンの平均断面積 ($5.74 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) である。以上より、Fig. 2C 中の a-c で示す核生成位置までの冷却のタイムスケールは、それぞれ $t = 1.5 \times 10^{-3}$ 、 1.1×10^{-3} 、 1.4×10^{-3} s となる。ダイマーの解離エネルギー ($E = 2700 \text{ K}$)¹⁷⁾、核同士の平均距離 ($R_c = 2.34 \times 10^{-10} \text{ m}$)、振動周波数 ($\omega = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$)¹⁸⁾

は文献値を用いた。

凝縮温度と生成粒子サイズは、表面自由エネルギーと吸着係数に強く依存する。ここで、実験で得られた凝縮温度を説明できる表面自由エネルギーと吸着係数の関係を Fig. 4 中の実線で示し、透過電子顕微鏡観察により決定した生成粒子サイズを説明できる表面自由エネルギーと吸着係数の関係を同じく破線で示した。二本の交点が凝縮温度と生成粒子サイズを同時に説明可能な値である。その結果、表面自由エネルギーと吸着係数は、それぞれ $1.57 \pm 0.35 \text{ J/m}^2$ と $0.42_{-0.21}^{+0.42}$ であった。表面自由エネルギーの値は、熔融マンガンの 1.1 J/m^2 (1573-1773 K)¹⁹⁾ や $0.94\text{--}1.18 \text{ J/m}^2$ (1573 K)²⁰⁾ に比べて 4 割程度大きい。

3.4 結晶構造の決定

生成したマンガン粒子の電子回折パターンには、 α 型と β 型の両方の結晶構造が含まれていた。 α 型は 1015 K 以下の温度領域で安定な構造であり、 β 型は 1015-1368 K の高温領域で安定な構造である。SP核生成モデルから見積もった臨界核の大きさはわずかに原子 6 ± 1 個であり、これは α 型マンガンと β 型マンガンの単位格子に含まれる原子数 58 個と 20 個に比べて遥かに小さい (JCPDS card 32-637, 33-887)。つまり、マンガン粒子の結晶構造は核生成時には決まっていまいと言える。

ナノ粒子の融点は同様のバルク物質の値と比べて低いことが知られている。例えば、金の 1337 K の融点は半径 2.5 nm で 1100 K、1 nm で ~ 700 K まで低くなる^{21,22)}。すなわち、ナノ粒子の成長過程を考えると、その融点は成長に伴って徐々に高くなる。核生成時には原子 6 個であったマンガン粒子が半径 13.7 nm まで大きくなる過程

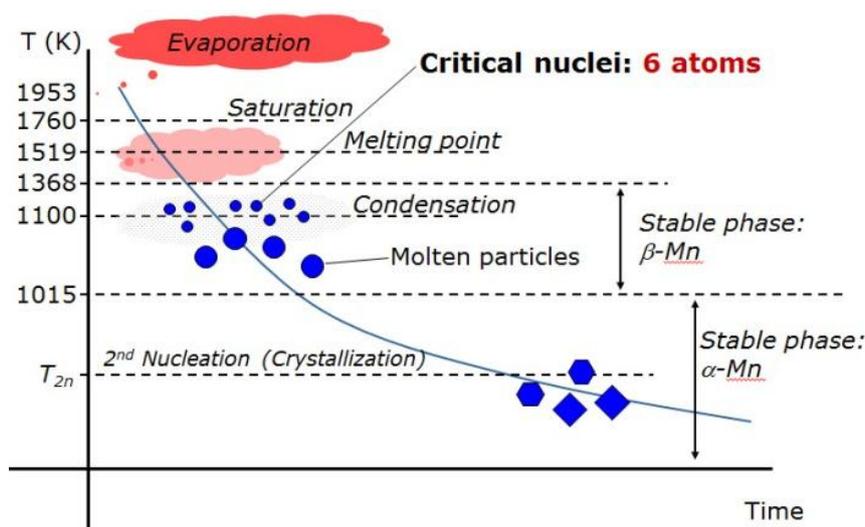


Fig. 5 Formation process of nanoparticles from supersaturated Mn vapor. The solid line shows the cooling curve as a function of time. The broken horizontal lines show the temperatures at which events occur. The vertical arrows show the temperature regions for the stable crystal structure of Mn. Mn has two other allotropes, γ and δ . The γ -form exists at temperatures between 1368 K and 1407 K and the δ -form exists between 1407 K and the melting point. No evidence for the existence of these phases was found in the particles collected after our experiments. Crystallization of Mn also occurs somewhere below 1100 K, which is far below the melting point.

においては、融点は ~ 800 K から 1519 K まで高くなることが予想できる。すると、およそ 1100 K で核生成したマンガン粒子は、はじめ融液であったとみなせ、温度一定で成長したとしても、サイズ増加にともなう融点の上昇によって、結晶化に対する過冷度が大きくなる。すなわち、粒子の成長が結晶化の駆動力を増大することになる。Fig. 5 に生成過程を示す。

4. 微小重力実験の重要性

今回得られた吸着係数 ($0.42 \pm_{0.21}^{0.42}$) は、Michael 等が航空機を用いた微小重力実験によって求めた亜鉛の吸着係数 (10^{-5}) に比べて 4 桁程度も大きい。ここで、その理由を考える。地上実験においては、高温の蒸発源が作るアルゴンガスの熱対流の影響で、下方に蒸発した材料物質は下から流れてくる室温のアルゴンガスによって急冷される。一方、上方に蒸発したマンガン蒸気は、対流によって加速されて希薄になりながら上昇していく。その結果、生成環境は不均一になる。これが、サイズ分布が広がる原因となり、大きなエラーバーを引き起こす原因の一つであると考えられる。また、下方で核生成した粒子は、対流に乗って上昇しながら周りの蒸気を吸着して二次成長することが考えられる。その結果、今回の粒子サイズは核生成時のマンガンの分圧や過飽和度などから予想されるよりも大きく成長している可能性がある。すなわち、今回得られた吸着係数は最大値を示していることになる。微小重力実験を行うことで、粒子は均質な環境で核生成し、二次成長も抑えられることから、4 桁の吸着係数の違いの妥当性を議論することができる。その際には、表面自由エネルギーの値は本実験で得られた値よりも小さくなる。宇宙に存在しているダストの量を説明するには、吸着係数が 1 に近い必要があることから、微小重力実験により、地上実験で得られた吸着係数がどの程度小さくなるのかを評価することは、極めて重要になってきている。本年度、観測ロケットを用いた微小重力実験を予定しており、近い将来にその成果を報告するのを楽しみにしている。

5. まとめ

アルゴンガス中で蒸発させたマンガン蒸気が冷えて過飽和になった後に、均質核生成して粒子になる際の凝縮温度（核生成温度）と分圧を Mach-Zehnder 干渉計を用いて直接“その場”計測した。その結果、均質核生成には $\sim 5 \times 10^4$ の超高温過飽和環境が必要であることが分かった。さらに、凝縮温度と生成粒子サイズを SP 核生成モデルに与えて、マンガン粒子の表面自由エネルギーと吸着係数を同時に決定することに成功した。核生成する際の臨界核サイズを見積もったところ、マンガン結晶の単位格子に含まれる原子数よりもかなり少なかったことから、マ

ンガン粒子の結晶構造は核生成時ではなく、液滴として生成した後に、再度核生成することで α 型または β 型のマンガン粒子が生成したと結論付けた。我々の実験と核生成理論を組み合わせることで、ナノメートルサイズの粒子の表面自由エネルギーと吸着係数を決定することができる。

謝辞

本研究は JAXA 宇宙環境利用科学委員会、科研費 若手研究(A) (22684024, 24684033)、基盤研究(A) (22244066)、東北大学 GCOE プログラムおよび、同僚科学国際高等研究センタープログラム研究の助成を受けたものである。Fig. 1 に示す光学台と真空チェンバーは東北大学理学研究科機器開発研究室で作製された。

参考文献

- 1) e.g., P. G. Vekilov: *Cryst. Growth Des.*, **10** (2010) 5007.
- 2) H. Zhang, B. Chen and F. Banfield: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (2009) 2553.
- 3) B. P. Michael, J. A. Nuth and L. U. Lilleleg: *ApJ*, **590** (2003) 579.
- 4) D. W. Falles, T. Nozawa, K. Nomoto, H. Umeda, K. Maeda, T. Kozasa and D. Lazzati: *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **418** (2011) 571.
- 5) Y. Kimura, H. Miura, K. Tsukamoto, C. Li and T. Maki: *J. Cryst. Growth*, **316** (2011) 196.
- 6) Y. Kimura and J. A. Nuth III: *The Astrophysical Journal Letters*, 697 (2009) L10.
- 7) Y. Kimura, S. Sasaki, H. Suzuki, A. Kumamoto, M. Saito and C. Kaito: *The Astrophysical Journal*, 684 (2008) 1496.
- 8) Y. Kimura, J. A. Nuth III and F. T. Ferguson: *Meteoritics & Planetary Science*, 41 (2006) 673.
- 9) Y. Clergent, C. Durou and M. Laurens: *J. Chem. Eng. Data*, **44** (1999) 197.
- 10) Y. Kimura and K. Tsukamoto: *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.*, 28 (2011) S9.
- 11) Y. Kimura, K. K. Tanaka, H. Miura and K. Tsukamoto: *Crystal Growth & Design*, **12** (2012) 3278.
- 12) A. Dillmann and G. E. A. Meier: *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 3872.
- 13) K. K. Tanaka, H. Tanaka, K. Kawamura and K. Nakazawa: *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 184514.
- 14) K. K. Tanaka, H. Tanaka, T. Yamamoto and K. Kawamura: *J. Chem. Phys.*, **134** (2011) 204313.
- 15) K. K. Tanaka, H. Tanaka, and K. Nakazawa: *Icarus*, **160**(2002) 197.
- 16) M. Volmer and A. Z. Weber: *Phys. Chem.*, **199** (1926) 277.
- 17) A. Kant, S. -S. Lin, and B. Strauss: *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 1983.
- 18) A. Kant and B. Strauss, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3806.
- 19) E. T. Turkdogan, (ed) *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press: New York, NY: **1980**.
- 20) N. Shinozaki, M. Sonoda, K. Mukai: *Metallurgical and Materials Transactions A*, **29A** (1998) 1121.
- 21) J. Lee, J. Lee, T. Tanaka and H. Mori: *Nanotechnology*, **20** (2009) 475706.
- 22) Ph. Buffat, and J. Borel: *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, **13** (1976) 2287.

(2012年9月19日受理)