解説

光学液圧セルとその応用

An Optical High Pressure Cell and Its Application

高野 薫

Takano, Kaoru, J.

The techniques for applying an optical liquid high pressure cell are described. The optical cell described enables visual observation at high pressures up to about 1 GPa. Its advantages over the diamond anvil cell are the larger sample volume, the higher accuracy of pressure measurement (about ± 1 MPa), and the higher reliability of pressure control. The cell has been applied in the fields of chemistry, biology, physics, chemical engineering, and etc. Recently, we show here how it is applied to the observation of crystal growth at high pressure.

[optical cell, high pressure, crystal growth, solutions]

1. はじめに

物質の性質、物理現象、生命現象等の全体像を把握するためには、温度のみではなく、圧力の効果を知らねばならない。圧力効果の探索の発見の段階では高圧下の目視観察が有用であり、定量的段階では、分光測定、X線解析をはじめ様々な高圧下での測定が必要となる。高圧力下の目視観察・分光測定等を可能とする光学窓付き高圧発生装置としては、ダイヤモンドアンビルセル、光学液圧セル[1]が知られている。ダイヤモンドアンビルセルは広く普及し、数十 GPaの圧力を身近なものにし、物性・相転移等の研究に応用されている。しかし、ダイヤモンドアンビルセルは、圧力測定精度が、約 ± 50 MPaと低く[2]、約1 GPa以下の圧力領域で行われる流体圧縮には適さない。

それに対して光学液圧セルは、圧力測定精度が流体圧力計の測定精度まで高められ、流体圧縮に適し、わが国でも今までに様々な工夫がなされ、生物学、化学工学、結晶成長学等の分野で応用されてきた。今後、食品、医薬、ソフトマテリアル等の分野でも、圧力に対する関心が高まり、光学液圧セルの重要性が増すと思われる。本稿では、光学液圧セルについて、構造、性能、応用例について述べる。

2. 光学液圧セルと液体圧縮技術

光学液圧セルとは、シリンダー中の液体をピストン

により圧縮する最も基本的な高圧発生装置に光学窓を設けたものである。高圧力下の試料の光学・分光学的観察が可能であり[2]、約1 GPaまでの圧力が、比較的容易に発生できる。光学窓はシリンダーに設けることもあるし、シリンダーにフレキシブルな圧力導管を取付け、その端に光学窓付きの小型の圧力容器を接続することもある。後者の方が観察・測定の自由度が高い。Fig. 1にサファイヤ窓付き高圧容器の一例[3]を示す。光学窓付き圧力容器を用いる場合、ピストン・シリンダー部は増圧器とよばれる。以下に、シール技術、光学窓等について述べる。

2.1 液体圧縮とシール技術

ピストンの推力は、シリンダーに対して固定されたラムにより与えられる。ラムはそれ自体がピストンとシリンダーからなり、ポンプで作動油を圧入すれば、その一次圧がそれぞれのピストンの面積比だけ増幅されるが、高圧下のシールが、技術的なネックである。可動ピストンのシールで最も確実なものは、いわゆるBridgmanシール[4]であり、principle of unsupported areaを利用した方法である。Fig. 2に示すように、ピストンの先端にキノコ型のピストンヘッドbがセットされ、その軸の先端は、ピストンの穴の底に届かず、いわゆるunsupported areaとなつている。その結果、パッキングcに液体中の圧力Pより高い圧力P'が生じ、液体を封じ込めることができる。Fig. 2 (b)は簡易型であるが、約1.5 GPaまで常用できる[3]。部品dはバックアップリングであり、ピストンとシリンダー間への

パッキング材の侵入を防ぐ。ピストンとその穴の半径を、 a, a' とすれば、 P と P' 間には次式が成立する。

$$P' = \frac{a^2 P}{(a^2 - a'^2)} \quad (1)$$

部品 d は金属製のリングで、ピストンとシリンダーの間の隙間にゴムが侵入することを防ぐ。ピストンヘッドやピストンの外径とシリンダー内径との差

① Sample
② Sapphire window

Fig. 1. Pressure vessel with optical windows.

や、ピストンヘッドの軸とピストンの穴とのずれは 0.01 mm 以下にする必要がある。発生圧の限界は、ピストンヘッドの強度により決まる。

シリンダーと圧力導管の接続および静止部分のシール法をFig.3 [3]に示す。bの軟鋼（またはBe-Cu合金）のリングがO-リングに押しされ、プラグaの斜面に沿って押し込まれ、シールされる。

2.2 圧力・温度の計測と制御

歪ゲージまたはマンガニンゲージ[5]で測定する場合も多いが、それらのセンサーは温度を一定に保つため試料部分から離して設置されねばならない。シリンダーに光学窓がある場合は高圧導管を介してセンサーをシリンダーから隔離する。マンガニンゲージはマンガニン線の抵抗の圧力依存性を利用する方法である。Bridgmanによれば、 3 GPa までの圧力範囲で、直線性からのズレは約 1% である[5]。増圧器を用いる場合はその内部（二次側）に設置するとよい。マンガニンゲージでは、高圧部からリード線を引き出さなければならない。電気リードの導入はFig. 4の方法が最もよい。抵抗値はFig. 5のようにして検

Fig. 2. Bridgman seal [3]

Fig. 3. The method of sealing plug and that of connecting pressure pipe to it [3].

Fig. 4. An insulating plug as an electric terminal[3]

出される。温度の計測には高压容器内の試料に近い部分に熱電対をセットする。熱電対の種類は圧力依存性が少ないK型（アルメルクロメル）がよい。リードの導入は上と同様に行う。温度を制御するためには発熱体を取り付けた銅板を高压容器の外側に密着させて、セルを加熱する。セル外側の温度を検出し、加熱電力をフィードバック制御する。温度検出の感度を上げると、 0.1°C 以下の精度の一定制御が可能である。温度の上限は、O-リングの耐熱性でできまり、 100°C 程度である。下限は作動油の凝固温度で制限される。上記銅板に銅パイプをセットし、温度制御された圧媒を流すことにより、セルを冷却する。加圧すると、断熱圧縮で作動油の温度が上昇し、圧力もそれに応じて上がり、ついで余分の熱の散逸と共に減衰し、やがて一定値に収束する。減圧過程では、逆がおきる[6]。高精度に圧力・温度を制御するためには、その特性を把握しておく必要がある。

Fig. 5. The circuit for measuring the output of Manganin gauge[3]

2.3 光学窓

光学窓材としては、サファイヤ、ダイヤモンド、熔融石英等があげられる。ダイヤモンドは最高の圧縮強度をもち、Type Iaでは、 $5, 8, 20.8\ \mu\text{m}$ にある吸収帯を除いて $0.3\sim 11\ \mu\text{m}$ の波長域の光に対して透明である。Type IIaでは $5\ \mu\text{m}$ における吸収帯を除けば $0.22\sim 700\ \mu\text{m}$ の波長域で透明であるが、入手が難しい。最近では、厚さ $1\ \text{mm}$ 、径 $5\ \text{mm}$ 程の合成単結晶ダイヤモンドが入手できるようである。サファイヤは、圧縮強度はダイヤモンドに比べて劣るが、紫外域の透過性が高く（ $0.144\sim 4\ \mu\text{m}$ の波長域で透明）、安価でサイズを自由に選べるが、光学異

方性がある。その為c軸が窓面に垂直になるように加工しなければならない。熔融石英は透過性はサファイヤと大差なく、光学異方性は無く、偏光への圧力効果が非常に小さい[8]。ただし、圧縮強度はかなり劣る。サファイヤ、石英は、紫外域に不純物による吸収を示すものがあり、購入にあたってはよく吟味する必要がある。

谷口によれば、光学窓材の最小厚さ t 、非支持面の半径 r 、許容応力 S_a 間には次式が成り立つ[8]。

$$t = \sqrt{(1.1Pr^2 / S_a)} \quad (2)$$

光学窓材の径-厚み-窓穴径(単位mm)の例をあげると、谷口は、10-10-6(サファイヤ)、6-6-3(石英)を $0.4\sim 0.5\ \text{GPa}$ で常用している[8]。著者等は、6-3-1(サファイヤ)を $0.4\ \text{GPa}$ 以下で常用している。加藤等は5-1-2(ダイヤモンド)で $0.6\ \text{GPa}$ をダメージ無しに発生している[7]。

光学窓の支持とシールはFig. 7のようにする。Fig. 4のプラグと押さえがねに導光用の穴をあけ、プラグaの先端に窓材をセットしたものと考えればよい。プラグと本体とのシールには、プラグの窓材との接着面を面精度 $1/2$ 程度の鏡面仕上げとし、接着材を用いないのが望ましいが、エポキシ系接着材の利用が便利である。

2.4 パーツと素材

シリンダー、高压容器に用いる鋼材としては、超高張力鋼が用いられる。引張り強さの点からは、低合金超高張力鋼、JIS規格、SNCM8(引張り強さ、 $\sim 120\ \text{kg/mm}^2$)、及び、マレージング鋼（ $\sim 220\ \text{kg/mm}^2$ ）がよいが、腐食に弱い。Co系合金、D-6-K（ $\sim 120\ \text{kg/mm}^2$ ）、析出硬化型ステンレス鋼17-4-PH鋼（ $\sim 180\ \text{kg/mm}^2$ ）は腐食に強い。ピストン、プラグ等は圧縮強度が高い鋼材(例えば、SKD,SKH等)を用いる。

金属シール材はプラグ、本体より硬度を下げる必要がある。硬化熱処理をしたBe-Cu合金、SUS32等を用いる。高压パイプの耐圧は引張り強さと内外径比で決まり、ステンレス製のものなどが、各種市販されている。高压バルブは耐圧 $0.6\ \text{GPa}$ 程度なら、容易に入手できる。 $1\ \text{GPa}$ をこすものの入手は簡単ではない。

圧力媒体は、透明なものが望ましく、シリコン油、流動パラフィン等が用いられる。エチレングリコールと水の混合液は、約 $0.5\ \text{GPa}$ で -20°C まで使用可能である。

3. 各種セルとその応用

3.1 高圧生物学分野

光学液圧セルの改良・応用については、高圧生物学分野で先行し、見るべきものが多い。高圧生物学では生物の生理、増殖、代謝、死滅に対する圧力の効果を細胞レベルで明らかにしようとしている。さらに、細胞内組織、生体膜レベルからタンパク質、核酸、酵素レベル、さらに水の物性に対する圧力効果の研究へと進んでいる。これらの基礎研究の応用として、食品、バイオテクノロジー、医薬等の分野で高圧の応用の道が開かれつつあり、圧力加工ジャムは既に商品として出回っている。細胞レベルでは光学顕微鏡観察が最も大切であり、高分解能な光学像観察を可能とする高圧光学窓が工夫されてきた[9]。その要点は光学窓材の光路長を減らし、プラグの穴の開口角を拡大することであり、通常、光学窓部の耐圧を下げることになる。そのため、光学窓材、プラグの材質・形状を工夫するほか、対物レンズの選別も重要である。これらについては後述する結晶成長用セルに関連して述べる。分子レベルに進むと、電磁波を用いた測定（ラマン、赤外、紫外等の分光測定、X線散乱等）が必要になる。この場合も光学窓は明るい方がよいが、必要な波長域に適した窓材の選別が大切である。Fig. 7に加藤等が開発したX線散乱、赤外吸収測定用光学液圧セルを示す。光学窓材には、2-3で述べた合成ダイヤモンドディスクを用い、約0.6 GPaを得ている。セルのサイズはダイヤモンドアンビルセルと大差無く、既存の測定器への適合性は良好である。加圧には増圧器より高圧導管を通じて、圧力媒体を圧入する。

3.2 結晶成長分野

化学工業では古くから高圧が利用されてきたが、守時等は、高圧を利用して、物質の純化を行う技術、いわゆる圧力晶析技術を開発した[10]。それを支えるものとして、高圧下の晶析条件、結晶成長の様態を簡便に観察できる装置・技術が必要となる。結晶成長学的には高分解能の光学観察、偏光観察、位相差顕微鏡、微分干渉顕微鏡、マイケルソン等の干渉計への適合性が要求される。またX線結晶解析もその場で行えるとよい。

西口等は結晶成長観察用に光学液圧セルを試作し、パラキシレンの核生成と成長の高圧下の目視観察を行った[11]。著者等は神戸製鋼所と共同で、至便性、光学顕微鏡への適合性に重点をおいて、Fig. 8に示すようなセルを開発した[12,14]。光学観察の分解

a.screw cap
b.plug
c.Be-Cu ring
d.holder
e.window material
f.screw cap

Fig. 6. The structure of optical window.

Fig. 7. An optical liquid high pressure cell with synthetic diamond windows for infrared measurements.

能は3 μm である。光学窓材にはサファイヤを用い、一方のサファイヤに透明でフレキシブルなプラスチックの試料袋をセットする。有機溶媒等の試料を用いる場合、試料袋の材質として、シリコンゴム、テトラフルオロカーボン等を用いることができる。圧力媒体が袋を通して試料を圧縮する。圧媒体の加圧には増圧器を用い、1 GPaまで発生できる。圧力測定は増圧器内に設けたマンガンゲージを用い ± 0.3 MPaの精度を得ている。このセルを基に、耐圧を0.4 GPaに下げて、光学窓のシールの金属リングの塑性変形を起こさせないようにして、至便性を著しく向上させ、顕微鏡・ビデオカメラ・モニター・レコーダー等を併せてシステム化したものが市販されている（マイクロコスモス）[13,14]。圧力・温度の制御・測定精度はそれぞれ ± 0.1 MPa、 ± 0.1 $^{\circ}\text{C}$ と高く、圧力・温度値は時間と共にビデオ画像に重畳記録される。ただし、セルと加圧機構が一体化されているので、各種測定装置への適合性は大きく制約される。それぞれの分野の発見的段階では、光学観察ができ至便性の高いこのようなセルが有用である。更に進んだ段階では目的に応じた最適化がなされるであろう。著者等のセルも結晶成長観察用に、改良が施されている。また、沢田等は、発生圧を約100 MPaに制限して、光学窓の開口角を拡大し、干渉縞の観察を可能とする光学液圧セルを開発して、無重力下の結晶成長の拡散場の観察を行った[15]。以下に光学液圧セル(Fig. 8)、マイクロコスモスを用いて、高圧下の結晶成長観察を行った結果と関連技術について述べる。

3.3 結晶成長分野における応用例

加圧により結晶格子や分子が変形し、輸送過程も圧力に依存するので、結晶成長機構は圧力に依存する筈である。従って結晶成長の全体像を把握するためには圧力の役割を知らねばならない。結晶成長の研究では目視観察が威力を発揮してきたが、高圧下でも同様であろう。結晶成長観察のためには、過飽和度の設定ができねばならない。そのためには相平衡条件を精密に検出できることが大切である。また、核発生圧力の温度・圧力・組成依存性を知らねばならない。以上は圧力晶析技術にとっても基本的に重要な知識であり、これを効率よく測定できる技術は重要である。結晶成長学では、結晶方位、成長界面の面指数をリアルタイムで知ること大切である。結晶成長過程の観察では、過飽和を高速に設定することが肝要であるが、圧力により過飽和を設定するならば、温度の場合に比べて、非常に高速な設定が可能になる。圧力は温度に比べて遥かに高速かつ空間的に一様な制御が可能だからである。いわゆる圧力ジャンプであるが、著者等はダイヤモンドアンビルセルで50 msec以内に20 GPaまでの高速ジャンプを実現した[16]。その機構は、圧力溜に圧媒体を圧入しておき、電磁弁を解放して、一気に油圧式の加力器に圧媒体を注入することにより、ジャンプ動作をおこなわせるものである。

3.3.1 相平衡条件の検出と過飽和度

高圧下での相平衡圧の検出は過飽和度の導出を行う上で不可欠である。一般の多成分系は複雑なので、

Fig. 8. The schematic drawing of the optical high pressure cell: 1. sapphire window, 2. screw cap to fix the soft sample bag, 3. soft sample bag, 4. sample, 5. passage for a liquid pressure medium, 6. window block, 7. screw cap, 8. plug for connecting pressure pipe, 9. screw cap, 10. pressure pipe.

Fig. 9. The schematic drawing of a phase diagram of binary eutectic system at a temperature T .

ここでは固溶の無い共晶系をなす単純な場合（例えばp-/m-キシレン二元系）について解説する。この様な系の圧力-組成をパラメータとする二元状態図（温度 T 一定）はFig.9に示す様に2本の液相線をもつ。全体としての組成 X の系の圧力 P 、温度 T における平衡状態（Fig.中G点）では、組成1の結晶と組成 X_e の液相が共存する。すなわち、圧力 P 、温度 T で結晶が成長するとき、飽和溶解度は X_e であることがわかる。このように二元状態図の知識から過飽和度 $(X-X_e)/X_e$ を求めることが出来るのである[6]。

飽和溶解度の測定は結晶成長観察と同じ装置で検出できることが望ましい。従来、高圧下の相転移は体積の不連続な変化を指標として検出されてきた[17]。しかし、光学窓付き液圧セルでは試料の体積変化を検出できない。そこで目視観察による検出が工夫された[18]。すなわち、組成 X の液体を加圧し、晶出させた後、圧力を徐々に低下させ、結晶を溶解させていき、最後に消失する圧力を液相線の圧力とするのである。しかしこの方法では速度論的効果のための誤差を避けられないので新しい方法が開発された[6]。単結晶と溶液が平衡にあるとき、結晶体積と圧力間には関数関係があり、液相線の圧力 P_L で結晶体積はゼロとなる。 $P-P_L$ が十分に小さいならば結晶体積は $P-P_L$ に比例するはずである。パラキシレン/メタキシレン混合液中で、単結晶を調製し、溶液と平衡状態にある結晶の形・サイズの圧力依存性を観察した。その結果、圧力が違って結晶は相似形を保っていたので、その面積を測り、3/2乗したものを体積として、圧力に対してプロットすると、Fig.10のよう

になった。昇圧過程と減圧過程では同じ直線に乗らず、ヒステリシスがみられる。この原因の一つとしては試料袋の堅さがあげられる。昇圧過程と降圧過程では、約2 MPaの差があり、液相線の圧力は、±1 MPaの誤差で定まることになる。得られた二元状態図（パラキシレンの液相線）をFig.11に示す。

3.3.2 成長界面の面指数の推定

圧力容器中の結晶の成長界面の面指数の特定には面角の測定等の手段が充分には使えない。しかし、p-キシレンのように常圧下での成長に関する知識が蓄積されている結晶の場合は顕微鏡の光学像と消光位から面指数を推定できる。Fig.12に示すp-キシレン単結晶の写真は、長方形の各辺に暗いストライプが見える。これは平行六面体の斜面の底面に対する射影である。底面は(001)面と推定され、消光位は辺に平行であるので直交する二辺の方向の一方が a 軸、他方が b 軸となる。そこでそれら二方向のストライプの幅の比からそれぞれの斜面の面指数の推定が行われた。詳細は文献を参照されたい[6,14,19]。

3.3.3 結晶成長観察

結晶成長の駆動の手順は、(1)試料を加圧して晶出させ、(2)降圧して一個の結晶のみを残し、(3)出来るだけ結晶を小さくして液相線の圧力近傍で系を平衡させ、(4)圧力をジャンプさせて、結晶を成長させる。マイクロコスモスには圧力ジャンプ機能は無く、最高昇圧速度は、8MPa/secである。圧力ジャンプによる(主に)圧力媒体の断熱圧縮のため、温度も上昇する。ついで、器壁を通じて熱が散逸し、温度が指数関数的に減衰し、圧力も若干、減少する(Fig.13)。温度が、許容範囲内（たとえば温度制御の精度程度）で、初期の温度に回復するには、ジャンプ開始後、 Δt 時間かかることになり、その間は、一定の温度・圧力下の成長観察が出来ない。 Δt 時間内に、結晶が大きく成長してしまったら、一定圧力・温度下の観察は行えないことになる。 Δt 間の結晶サイズの増加量が試料室のサイズ L の1%程度であれば、その後の、一定圧力・温度下の成長を十分な精度で観察することが出来るであろう。従って、等温・等圧下での成長を観察できる成長速度には上限 R_{max} があり、次式で与えられる。

$$R_{max} = 0.01L/\Delta t \quad (3)$$

マイクロコスモスでは、断熱圧縮によるセル中心部の温度上昇は1 MPaにつき約0.03 °Cであり、温度の緩和時間は、約0.43 secである。従って10 MPaのジャン

プをさせるとすると、ジャンプに約1 sec、温度上昇分が 0.1°C 以内に減衰するには、約3 secかかることになる。この場合、 Δt は約4 secであり、 $L=2\text{ mm}$ 故、 R_{max} は、 $5\text{ }\mu\text{m/sec}$ となる。

Fig. 10. The relation between pressure and crystal volume (p-m-xylene 6:4, 40°C).

Fig.11. The phase diagram of p-m-xylene binary system .

Fig. 12. The photograph of a p-xylene single crystal.

Fig. 13. The fluctuation of temperature and pressure induced by pressure-jump operation.

Fig. 14. The pressure and excess pressure dependence of the growth form of p-xylene

圧力ジャンプを用いて、メタキシレンを溶媒として、パラキシレンの結晶を成長させ、成長形を観察した結果をFig. 14に示す [6,14,19]。成長形は過剰圧（過飽和度に比例）、組成（パラキシレン組成が低下すると圧力が上昇）に対して系統的に変化していることが分かる。パラキシレンの結晶は平行六面体の薄板状の安定形をもっているが、過乗圧が臨界値を越えて増加すると骸晶化する。その臨界過剰圧は圧力が増加すると増加する。すなわち圧力が高い程、骸晶化が起きにくいことがわかる。その理由は2通り考えられる。一つは、拡散係数が高圧下で減少し、単位過飽和度あたりの輸送量が低下することであり、もう一つは、二次元核生成頻度が加圧により押さえられることである。後者については、二次元核生成頻度はステップ自由エネルギーの関数であり、ステップ自由エネルギーが圧力に対して増加する事を意味する。おそらく、両方とも有効と思われる、現在、検討を進めている。いずれにしても、成長形の圧力依存性が観察されたのは初めてのことであり、光学液圧セルのこの分野における有効性を示している。また操作性のよいマイクロコスモスを用いたからこそ得られた結果ともいえる。

4. まとめ

生物学、結晶成長学、化学工学等の分野でそれぞれの目的に適合した光学液圧セルが開発されてき

た。今後の発展を考えれば、明るく、光学歪みの少ない光学窓をもち、小型で応用性が高く、使い易いセルが容易に入手できるような体制作りが大切であろう。光学窓の開口角の拡大には、プラグにタングステンカーバイド等の素材を用い、形状の最適化を図るなどの対策が期待される。またダイヤモンド窓材は薄くできるぶん光学歪みを減らすために有効であろう。

謝辞

本稿を執筆するにあたり、立命館大学の谷口吉弘教授に資料を御提供頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] D. Langer and D. M. Warschauer, Rev. Sci. Instr., **32**, 32-35 (1961), "Notes on a High Pressure Gas Apparatus."
- [2] K. J. Takano, K. Shino, A. Izawa, M. Miyahara and M. Wakatsuki: Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 1268-1274(1993), "detection of a Pressure-Induced Phase Transition in a Diamond Anvil Cell."
- [3] 若槻雅男、極限状態工学、オーム社、1969、II編 超高圧、1章 高圧発生法と圧力の測定、pp. 99-115
- [4] P.W.Bridgman, The Physics of High Pressure,

- G. Bell and Sons, London (1952)
- [5] P. W. Bridgman, *Phys. Rev.*, **57**, 235 (1940), "Absolute Measurements in the Pressure Range up to 30,000 kg/cm²".
- [6] 高野薫、若槻雅男：日本結晶成長学会誌、**21**, S537-S542 (1994), "圧力駆動結晶成長の目視観察".
- [7] M. Kato, Y. Taniguchi, *Rev. Sci. Instr.*, in press (1995), "A hydrostatic optical cell with synthetic diamond windows for quantitative infrared measurements of fluids."
- [8] 谷口吉弘、第19回高圧討論会要旨集(仙台)、239-240 (1978), "化学反応に対する圧力効果の諸問題—高圧下の測定技術の問題点—その1：分光測定".
- [9] 村上哲英、遺伝、**48**, 53-61 (1994), "細胞分裂に及ぼす高圧力の作用".
- [10] 守時正人、北川一男、西口信彦、化学工学、**51** 428-433, (1987), "圧力晶析法の開発".
- [11] N. Nishiguchi, M. Moritoki and H. Tanabe, *J. Cryst. Growth*, **99**, 1142-1146 (1990), "In-situ observation of crystal growth of p-xylene from p,m-mixtures by application of very high pressure."
- [12] 高野薫、西田智、若槻雅男、石田敏充、卜部克文：第30回高圧討論会要旨集(仙台、1989)、pp. 126-127, "高圧結晶観察用液圧セル(I)".
- [13] 石田敏充、卜部克文、高野薫、若槻雅男、第30回高圧討論会要旨集(仙台、1989)、pp. 128-129, "高圧結晶観察用液圧セル(II)".
- [14] K. J. Takano and M. Wakatsuki, *J. Cryst. Growth*, in press, "Development of an Optical Liquid High Pressure Cell and its Application to Visual Observation of Pressure-Driven Crystal Growth."
- [15] 沢田勉等、日本結晶成長学会誌、**21**, 337 (1994), "動的圧力制御による塩化アンモニウムの樹枝状成長(1)：結晶成長と微小重力実験システム".
- [16] K. Takano, M. Wakatsuki and O. Shimomura: *High Pressure in Research and Industry*, edited by C. M. Backman et al. (Arkitektopia, Uppsala, 1981) vol.2, pp. 567-570, "Diamond Anvil High Pressure System Capable of Rapid Spectroscopic Measurement".
- [17] 守時正人、化学工学論文集、**5**, 79-84 (1979), "高圧力による分別晶析法".
- [18] K. J. Takano, S. Nishida and M. Wakatsuki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1449-L1452 (1989), "Visual observation of pressure-driven crystal growth".
- [19] 高野薫、結晶成長ハンドブック、共立出版、1995、第4章 4.2 高圧下の結晶成長目視観察技術、pp. 333-338.

[1996年3月14日受理]