微小重力での結晶成長 “その場” 観察*

塚本 勝男**, 西村 良浩**, 横山 悦郎***

In Situ Observation of Crystal Growth under Microgravity

Katsuo TSUKAMOTO, Yoshihiro NISHIMURA and Etsuro YOKOYAMA

1. はじめに

欧米ではスペースシャトルを使った長時間の微小重力実験が多数行われている。ところが日本では実験機会が非常に少ないため、航空機や落下実験施設を使った短時間の微小重力実験が盛んに行われており、これが日本の微小重力実験の特徴ともいえよう。これらの施設を利用すると、微小重力継続時間は数秒～20秒でしかない。そのため、短時間に実験を終了する必要がある、スペースシャトルでの長時間実験とは違った実験装置も必要である。

結晶成長の“その場”観察装置¹⁾も同様である。微小重力環境で結晶を作ろうという研究は欧米では多数ある。これは、タンパク質結晶などのように、微小重力で作ると結晶の完全性が向上するという実験結果に基づく²⁾。結晶の完全性が良くなるという理由は幾つか考えられる。例えば、対流がないために不純物粒子が結晶に運ばれない、あるいは、容器と接触しないために、欠陥が入りにくいなどの可能性があげられている。しかし、なぜ完全性が向上するのかの解明は進んでいないのが現状である。これは微小重力実験の機会が少ないからだけでなく、結晶成長メカニズムの研究のこれまでの実験手法が微小重力環境には対応していないからである。この微小重力での結晶成長の研究のために開発されたのが、ここで紹介するレーザー干渉計を利用した結晶成長の“その場”観察法である³⁾。

レーザー干渉計といえば光学除振台に乗ったデリケートなものと考えがちである。そのために、我々が実際に使用するまで^{4), 5)}、誰もが干渉計がロケット内の微小重力実験に使用されるとは考えなかった。なぜならば、加速中のロケット内では激しい振動が数分間継続し、無重力環境になると直ちに自動計測が始まるからである。通常の干渉計はこのような環境には耐えられずに壊れてしまう。たとえ壊れなくても長時間の光学調整が必要である。レーザー干渉計を微小重力実験に利用できるようになったのは、この振動との戦いに勝利した結果である。

この勝利のために、干渉計は何十時間加振台の上で耐え続けたことか。

2. 溶液からの結晶成長

溶液から結晶が成長する過程を簡単に表現すると Fig. 1 のようにまとめられる。結晶が成長するには溶液中の分子が結晶表面に向かって運ばれる必要がある。地上ではこの過程に濃度勾配や温度勾配による密度勾配から生じる対流が大きく関与する。

一方、微小重力環境では密度差による対流は生じない。そのため分子の拡散過程が重要な過程となる。したがって、この拡散過程を可視化すれば、結晶の成長メカニズムを理解する鍵を握ることになる。これには、レーザー干渉計を利用するのが最近の方法である。

拡散してきた成長分子は結晶表面のステップ・フロントなどで取り込まれる。そのため、表面のステップのパターンなどが結晶成長速度やメカニズムに大きな影響を与える。溶液成長する結晶表面ではラセン成長パターンが有名であるが、この成長パターンの可視化も重要である。ただ、このパターンをつくるステップはナノメートル前後の単分子の高さしかなく、原子間力顕微鏡 (AFM) でしか見られないと思われがちである。しかし、後述のように最近の光学顕微鏡や干渉計を利用すると、これらの単分子のステップの観察は可能である。特に、微小重力での結晶成長の“その場”観察には、この光学的な方法が適している。

Fig. 1 Crystal growth process from a solution.

* 原稿受付 2005 年 5 月 20 日

** 非会員 東北大学 大学院理学研究科

*** 非会員 学習院大学 計算機センター

3. 微小重力実験

微小重力実験を科学技術に利用しようという研究がいつ始まったかは定かでない。中世には中国で行ったという話もあるが、はっきりした記録は18世紀になってからであり、Bristol Patent #1347に記されている。これはWilliam Wattが1782年に教会(St. Mary Church, Redcliff)の荷物の引き上げ用のフックから27mの落下塔(Bristol Drop Tower)を作り、溶融鉛を落下中の微小重力で急速凝固させて真球の弾丸を作ろうとした記録である。これは微小重力を産業に利用した最初の例だといえよう。

結晶成長の研究に微小重力を利用し始めたのは、もっと後になってからである。最初の宇宙での結晶成長は月からの帰還途中のアポロ宇宙船の中で1970年代に行われた。その後、スペースシャトルによる実験がある。当時の結晶成長の理解は今ほど深くなかったが、重力下では必ず発生する不安定な対流を、微小重力で抑え成長ムラをなくして均質な結晶を作ろうという明快な論理であった⁶⁾。

最近の微小重力利用は基礎研究に重点が置かれている。

Fig. 2 Short-time microgravity experiments using (a) a TR-1 A rocket, (b) a drop-facility at Toki (MGLAB) and (c) a GII airplane (DAS).

その現象の把握のために高度な観察装置を必要とする。例えば、溶液からの結晶の成長である。微小重力では対流や流れが存在しないので、物質拡散によってのみ分子が運ばれる。そのため、熱の逃げる速度で成長速度が決まる融液からの結晶成長に比べて成長速度は2桁から4桁程遅い。例えば、水溶液から完全性の高い塩化ナトリウムの結晶を作ろうとすると、成長速度は1 nm/s 以下である。これを短時間に完全自動で測定するのであるから、決して楽な仕事ではない^{4),7)}。

これまでのアメリカのスペースシャトル実験では溶液からの結晶成長実験も行われている。これは1~2 cm 大の結晶を数日間で成長させ、結晶周囲に形成される濃度場をホログラフィでマクロ観察した例である。しかし、せいぜいスナップショット的に拡散場を観察しただけの実験であった。

スペースシャトルの実験が多数行えるアメリカの実験と異なり、日本での実験は短時間微小重力実験が主流であり (Fig. 2), ロケット実験でも精々6分間である。通常は落下実験の4.5秒、航空機実験の20秒が使用できる微小重力実験時間である。そのため日本では干渉計と顕微鏡を組み合わせ、ミクロな“その場”観察で短時間に測定が終了できるように発達した⁸⁾。

限られた微小重力時間で測定を可能にするには、干渉計の感度を通常より100倍程度高めなければならなかった。目指したのは位相シフト干渉計を主とした結晶成長

Fig. 3 Optical configuration of Real-time phase-shift interferometer (proto-type), which was, for the first time, employed in 1991 for the crystal growth experiment in a drop-shaft at Kami-Sunagawa.

“その場”観察装置。リアルタイム化には中楯方式⁹⁾を利用したが、小型化するための更なる工夫がなされている¹⁰⁾。また1ミリ以下の結晶を対象としているため、顕微方式である。幸い地上実験用にリアルタイム位相シフト干渉計をすでに開発していた (Fig. 3) のでこれをベースに改良を加えた。この方法は1/30秒毎のリアルタイム処理が可能であるので、微小重力だけでなく急激に変動する重力での現象の観察・測定が連続的に得られるメリットも大きい。

4. 位相シフト干渉法

4.1 位相シフト干渉法の利点

結晶の表面には Fig. 4 に見られるような分子ステップが存在する。このステップの形状や前進速度は成長メカニズムに依存する。

従来の二光束干渉計で、成長ステップなどの高さ分布 $h(x, y)$ を測定した場合、観察される干渉の強度分布 $I(x, y)$ は、結晶表面の位相分布 $\phi(x, y)$ と参照ミラー表面の位相 δ によって式(1)のようになる。一方、光路差と位相の関係は式(2)である。従って、表面の位相分布 $\phi(x, y)$ を求めることができれば、光路の屈折率を n として表面の高さ分布を式(2)から求めることができる。

しかし、式(1)の強度分布 I には位相分布 ϕ と振幅 b 、バックグラウンド a が含まれており、従来の干渉法では両者を区別することはできない。そのため、干渉の強度分布 I から直接位相分布 ϕ を求めることはできなかった。

$$I(x, y) = a(x, y) + b(x, y) \cos(\phi(x, y) + \delta) \quad (1)$$

$$\phi(x, y) = \frac{2 \cdot n \cdot h(x, y)}{\lambda} \cdot 2\pi \quad (2)$$

そこで、従来の干渉法では、干渉の強度が極大となる位置の位相 ϕ を $2m\pi$ (m : 整数) とすることで、縞のずれや曲がりから位相分布を求めていた。そのため干渉縞のある場所の位相情報しか得られないため、縞間の情報は補完法で推定した。また、光路差が1波長未満、つ

Fig. 4 Spiral growth steps of CdI₂, 1.4 nm high, phase contrast, *in situ*.

まり、ステップの高さが数百 nm 以上ないと干渉が縞として検出できないため位相分布を決定することは不可能である。

従来の干渉法に比べて、最近の位相シフト干渉法はこれらの問題が解決されている。位相シフト干渉計では、高分解能は AFM に匹敵するようになっており、単分子の成長ステップも直接測定できるようになっている^{11), 12)}。

4.2 位相シフト干渉法の原理

位相シフト干渉法の計算方法はいろいろとあるが、最も簡単な3バケット法を例にあげて原理を簡単に説明しよう。

二光束干渉計で式(1)の干渉の強度分布が得られるとしよう。前述のように、この輝度だけでは元の位相情報を復元できない。そこで、参照ミラーの位相 δ を式(3)のようにシフト (後述) させることで、それぞれ式(4), (5), (6)のような3つの干渉の強度分布を得ることができる。このとき、ある点 (x, y) の位相 ϕ は a, b が未知数となっているので、式(4)–(6)を連立方程式として解くことができる。

$$\delta_i = \frac{2\pi}{3} \cdot (i-1), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3)$$

$$I_1(x, y) = a(x, y) + b(x, y) \cos(\phi(x, y) + \delta_1) \quad (4)$$

$$I_2(x, y) = a(x, y) + b(x, y) \cos(\phi(x, y) + \delta_2) \quad (5)$$

$$I_3(x, y) = a(x, y) + b(x, y) \cos(\phi(x, y) + \delta_3) \quad (6)$$

ここで $\phi(x, y)$ を求めると式(7)ができる。

$$\phi(x, y) = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}(I_3 - I_2)}{2I_1 - I_2 - I_3} \right) \quad (7)$$

以上の計算原理を模擬干渉図形を使ってシミュレートしたものを Fig. 5 に示す。簡単のために x 方向の1次元の強度分布が Fig. 5(a) であり、 y 方向には一様であるような干渉縞 I_1 が測定されたとする (Fig. 5(b))。これに対して式(3)に従い位相をシフトした干渉図形がそれぞれ Fig. 5(c) と Fig. 5(d) である。それらの演算結果として得られた位相分布 $\phi(x, y)$ を、グレイレベルに変換して2次元的に画像表示したものが Fig. 5(e) である。位相シフト干渉計の干渉縞の特徴は、画像の輝度と位相が線形関係になっており、その x 方向の1次元の強度分布は Fig. 5(f) のような線分群となることにある。

位相シフト干渉法は従来の干渉法とは違い、式(7)からもわかるように、 a と b に無関係に、撮像した干渉の強度分布 $I(x, y)$ だけから全ての点 (x, y) に対して、位相 ϕ を求めることができる。従って、通常の光学顕微鏡と同程度の水平方向の空間分解能を持つことができる。また、位相変化 π を 0~255 の階調で表現した場合、1階調の変化は垂直分解能として 1 nm 程度に相当するので、この方法は表面の凹凸に対して高分解能である。

Fig. 5 Simulation of phase processing.

5. 成長表面へのリアルタイム位相シフト干渉法の適用

モデル物質としてこれまで研究に使用していた硝酸バリウム結晶の(111)面を用いた^{11),12)}。Fig. 6(a)には成長している3つのラセン成長丘から得られる通常の二光束干渉図形を示した。

全体の干渉強度分布より位相シフト法で位相差(高さ)情報を読み、位相接続をせずに表示したのがFig. 6(b)である。ここでは水平方向の白線に沿った位相の絶対値を同時に表示してある。干渉法では 2π 位相が変化すると輝度が元に戻るので位相接続の操作をしてやる必要がある。この操作を行ったのがFig. 6(c)である。ここでは4倍の位相まで接続した時に得られる広い領域の位相情報がグレイレベルで表示されている。またFig. 6(d)には、成長ステップの断面が表示されている。これらの処理は

Fig. 6 Real-time phase-shift interferometry from spiral hillocks. (a) two-beam interferometry, (b) phase-shift interferometry, (c) processed from (b), and (d) a section of a growth hillocks which consist of monomolecular growth steps

1/60 秒毎にリアルタイムで行われるので、テレビ画面上での連続的な観察や測定が可能である^{11)~13)}。最近では、画像処理による後処理¹⁴⁾でも可能なエレガントな方法も提案されている。

6. 宇宙実験用のリアルタイム位相シフト干渉計

スペースや重さを気にしないで良い地上実験に対して、1グラム1万円以上の製作費用がかかる宇宙実験装置は、小型で軽くなくてはならない。これまでの位相シフト干渉計でもっとも重要、かつ、大きい部品は、3組のCCDカメラとプリズムで構成されている位相分割系であろう。この部分を超小型化したのが、3 CCDカメラを用いたFig. 7の偏光波面分割系である。そのために、3 CCD カラーカメラに内装されるダイクロイック・プリズムと全く同一サイズの偏光用のプリズムを作製した。これによりリアルタイム位相シフト干渉計の主要部分は手のひらサイズとなっただけでなく、メンテナンスフリーとなった利点も大きい^{10),15)}。

Fig. 8に示した装置は1994年の塚本らのロケット実験に使用されたものである。この改良版は現在建設中の国際宇宙基地での結晶成長の研究に使用されることになっている。そこでは、成長している表面をマイケルソン干渉計のリアルタイム位相シフト版でもって、結晶表面の連続観察と成長速度の精密測定を行う。ただ、成長速度は1 nm/s以下と非常に小さいため、結晶を保持するガラス板の変位量の方が20~30倍程大きい。そこから真の結晶成長量を求めるために、ガラス面を基準とし結晶表面との変位量の差分をとることで解決した^{5),16)}。

Fig. 9(a)には、その6分間のロケット実験で得られた結晶周囲の濃度変化像を示す干渉像を示した。干渉像はダイソン方式のコモンパス干渉計(Fig. 8)で取得した。Fig. 9はそれを画像処理して作られたものを示している¹⁵⁾。これは微小重力で結晶が成長する際の周囲の濃度変化をとらえた最初の成果である。実験途中で溶液温度は飽和温度の30℃から25℃まで冷却しているため、過飽和度は時間とともに増している。重力下では0秒後(過飽和度~0.2%)から結晶は成長するにも関わらず、微

Fig. 7 Phase-dividing 3CCD camera¹⁰⁾

Fig. 8 *In situ* observation apparatus for crystal growth in a TR-1 A rocket. Two vertical crossing optical axes are used to observe both crystal surface and the concentration field around a crystal, 71.5 cm, in diameter.

小重力では60–90秒の間(過飽和度3%)で初めて成長が開始することが結晶近傍の濃度変化から読み取れる。

一方,リアルタイム位相シフト干渉法で結晶表面の変位より成長速度の時間変化を示したのがFig. 10である。微小重力では6分間に結晶表面はわずか約200 nm(約300分子の厚み)しか成長しない。それでも高精度な干渉計を利用することでFig. 10のような見事な成長速度測定結果を得ることができた。これは無対流の無重力環境で,成長速度の過飽和度依存性を測定することができ,かつ,速度が振動するのを見いだした最初の例である。

7. 宇宙でのタンパク質結晶成長への応用

タンパク質結晶の成長パターンと,タンパク質結晶周囲の濃度を最初に測定したのが,干渉計を使った東ら¹⁷⁾による研究であった。これらの研究は,その後の干渉計によるタンパク質結晶の溶解度測定的基础となっているだけでなく,成長ステップの可視化による成長メカニズムの研究にも繋がっている。

結晶表面の光学的な可視化は,その後不思議と発展しなかった。それにはAFMによる表面観察¹⁸⁾が急激に台頭してきたことにもよる。しかし,ソフトなタンパク質表面のAFMによる観察は非破壊とはいえ,非破壊な光学的手法が再び脚光を浴びている。これは最新の光学

Fig. 9 Concentration field around a $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$ crystal under microgravity. The supersaturation was increased with time and the growth started after 60–90 s. TR-1 A, #4 experiment.

Fig. 10 Transient crystal growth rate measured by real-time phase-shift Michelson interferometry from the surface of the crystal in fig. 10. Note that the 2D nucleation growth started at 70 s. It takes several minutes until steady state crystal growth operates under microgravity in contrast to the gravity experiments.

的手法ではAFM並の解像度が得られるようになったことも大きな要因である。

Fig. 11にリゾチーム結晶表面の単分子ステップの像を比較した。光学的手法の利点は,結晶表面の観察だけでなく,結晶近傍の濃度,あるいは,温度も測定することができる。そのため,最近では再び光学的な可視化が

Fig. 11 AFM (right down) and phase contrast micrographs from a protein crystal (lysozyme). Note that mono-molecular 2 D islands with 5.6 nm are observable also by optical method.

重要視されはじめている^{19), 20)}.

8. その後の発展

8.1 超微小溶解速度の精密測定

宇宙実験ではリアルタイム性を追及した位相シフト干渉計であるが、最近、放射性廃棄物処分場の安全性評価という、思いがけない分野での活躍が期待されている²¹⁾。

高レベル放射性廃棄物が地下処分される場合には、ガラス固化された後に、ベントナイト等の粘土鉱物やセメント系材料をバリアとして使用し、安全性を確保することが考えられている。ここで問題となっているのが、百

年後千年後という長期的に観た場合、セメント材料が地下水と反応し、粘土鉱物が溶解することで、バリアの透水性が増大するのではないかとというのである。

従って、安全性と経済性を考慮した合理的な処分場を設計する場合には、人工バリアを構成している様々な材質の溶解速度に関連する正確なパラメータが不可欠なのである。しかし、処分場の地下水とバリア材料との長期的な反応を、比較的短期の試験結果から推定するのは不確実性が大きい。そこで、位相シフト干渉計を使うことで、結晶溶解による表面の僅かな後退を捉えることで、短期間に正確な溶解速度が得られると期待されている。

そこで、新たに Fig. 12 に模式的に示したような溶解速度測定用の位相シフト干渉計の計測システムを開発している。この位相シフト干渉計は反射式の二光束干渉計部分と、位相シフト処理装置からなっており、参照ミラーを piezo 駆動式 Z 軸移動ステージで動かして位相をシフトさせている。白色光源を使用し高倍率観察に対応することで、より AFM に近づいたといえる。

この位相シフト干渉計で、方解石のエッチピットを計測した例を Fig. 13(a) に示す。通常の干渉計では計測できない深さ 100 nm 以下のエッチピットに対しても、全画素に対する位相を補完法を使わずに求めることができる。この画像から全画素に対して高さを求めることができ、結晶の平坦面からエッチピットの底までの深さは約 50 nm であると計測できる。また、水平方向の空間分解能が十分あるので、Fig. 13(b) のように結晶面の 3 次元プロファイルを表示でき、溶解によるエッチピットの体積変化を容易に求めることができる。

Fig. 12 The schematic drawing for the measurement of very slow dissolution rate by using real-time phase-shift interferometer, *in situ*.

この位相シフト干渉計で水中の結晶面を観察する場合、 π の位相変化が $\lambda/4$ の高さに相当するので、入射波長 ($\lambda = 532 \text{ nm}$) と水の屈折率 ($n = 1.33$) を式(2)に入れると、ダイナミックレンジは 100 nm となる。よって、垂直分解能をグレイレベルの1階調当たりの変化から求めると 0.4 nm になる。従って、 $10 \sim 20$ 分間の計測時間があれば、 10^{-4} nm/s オーダーの溶解速度を検出することができる。

8.2 方解石の溶解速度測定

方解石は化学便覧では水に不溶とあるが、難溶性結晶であり、実際には $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ nm/s}$ 程度の速度で溶解する^{(12), (22), (23)}。従来のバッチ法によるモル溶解速度 ($\text{mol/m}^2/\text{s}$) の測定⁽²⁴⁾は、反応容器内で溶出した結晶成分を定期的に採取して濃度を分析し、その濃度変化を試料の全表面積で割ることにより行うものであった。このとき溶解速度が定常状態に到達するまでに、数時間から数日かかるため、大変時間のかかる方法であり、また試料表面積を高精度に求めるのも難しかった。

そこで、位相シフト干渉計を使うことで、従来法と比較して (Table 1) 短時間に難溶性結晶の溶解速度できることを示すために、方解石を試験試料として検証した⁽²¹⁾。

位相シフト干渉計を使って、純水中で溶解している方解石エッチピットをリアルタイムに“その場”観察した結果を Fig. 14 に示す。Fig. 12 に示されたシステムを使い、実際に Fig. 14(a) のような位相シフト干渉図形を求

めた。干渉縞は高さが 200 nm 変化するごとに明暗を繰り返すので、それらを位相接続し、 x 軸上の深さプロファイルを Fig. 14(b) のように得た。深さ約 2000 nm のエッチピットの深さプロファイルが補完法なしで、高分解で得られている。

ここでは、 x 軸上のエッチピットの溶解速度 (紙面に垂直方向) を求めるのに、便宜的にエッチピット斜面上の2点に対して解析を行う。測定点の高さの時間変化を測定するためには、測定点の輝度値の時間変化を求めればよく、Fig. 14(c) のような、 x 軸上の干渉縞を一定時間 (4 秒間隔) 毎に連結した干渉画像を、チャートレコーダーのように作るのが便利である。(Fig. 14(c) は、基準点を使った結晶面の変位を補正したものである^{(5), (16)})。エッチピットの左斜面に着目すると、溶解により面が後退すると、縞が左側に移動する。つまり、溶解速度は視覚的には Fig. 14(c) の縞の時間に対する傾きとして表示される。溶解速度を数値として求める場合は、Fig. 15 に示したように、測定点 $p1$ と $p2$ それぞれの高さの時間変化の傾きを、線形近似として最小自乗法によって求めた。20 分間の測定により、測定点 $p1$ と $p2$ の面溶解速度はそれぞれ、 0.0344 nm/s と 0.0118 nm/s となった。

このように位相シフト干渉法を使うことで、10 分～20 分程度でエッチピットの深さの変化から溶解速度を測定することができた。つまり、バッチ法に比べて約 100 分の 1 以下の測定時間に短縮することができたのである。

Fig. 13 Measurement of surface topograph of etched calcite by phase-shift interferometry. (a) interference image, shallow etch pits (1-3), deep pits (4, 5), (b) 3 D profile of shallow etch pits

Table 1 Comparison of different experimental methods to measure the dissolution rate of calcite crystals.

測定法	溶解時間
バッチ法	数時間～数日*
干渉法	数時間
位相シフト干渉法	10～20分

*定常状態までの待ち時間

Fig. 14 Experimental result of. (a) phase-shift interference image of etch pits, (b) the vertical profile along the x -axis, and (c) time evolution of interference fringes along the x -axis.

Fig. 15 Changes of height with time at p1 and p2 in fig. 14, from which the dissolution rates become 0.0344 nm/s and 0.0118 nm/s, respectively.

9. あとがき

宇宙での干渉計などの精密装置の使用は始まったばかりである。たった10年前には、宇宙で干渉計を利用した結晶成長実験を行うことは誰も考えもしなかった。しかし、近頃では、流体や燃焼などの分野でも干渉計による研究は利用され始めている。その一例としてあげた、放射性廃棄物処理のための溶解実験などは良い例である。新しい干渉計を利用することで、雨水が窓ガラスを溶かす速度より、はるかに遅い溶解速度まで測れるようになっている。

ただ、まだ改良工夫することが必要であろう。例えば、高温域内の使用に耐えること、あるいは、親指大の超小型化などである。それを実現するためには、異なる分野との密なる交流が必要であろう。結晶成長の分野だけとってみても、まだまだ光学の力が必要である。逆に、光学分野にとっても新たな活躍の場が必要であろう。光学にとって宇宙とは望遠鏡だけの世界ではない。

微小重力研究を遂行するに当たっては宇宙航空研究開発機構(JAXA)の支援を、微小溶解速度測定に当たっては経済産業省の支援を受けたことを記して謝辞とする。また、複雑な光学装置全体を製作されたオリンパス(株)に感謝する。

参考文献

- 1) 塚本勝男：溶液からの結晶成長－流れ、欠陥、そして宇宙実験－, 日本結晶成長学会誌, Vol. 15, No. 2 (1988) p. 78–89.
- 2) DeLuca, L. J., Smith, C. D., Smith, H. W., Senadhi, V. K., Ealick, S. E., Bugg, C. E., Carter, D. C., Synder, R. S., Weber, P. C., Salemm, F. R., Ohlendorf, D. H., Einspahr, H. M., Clancy, L., Navia, M., McKeever, A. B., Nagabhushan, T. L., Nelson, G., Babu, Y. S., McPherson, A., Koszelak, S., Stammer, D., Powell, K., Darby, G.: Protein crystal growth in microgravity, *Science*, Vol. 246 (1989) p. 651.
- 3) 塚本勝男：“その場”観察の始まり, 日本結晶成長学会誌, Vol. 11, No. 4 (1984) p. 20–34.
- 4) Tsukamoto, K., Onuma, K., Maruyama, S., Shimizu, K., Iri-sawa, T., Furukawa, Y., Yoda, S.: *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.*, Vol. 11, No. 2 (1994) p. 58–70.
- 5) 塚本勝男, 横山悦郎, 円山重直, 真岩幸治, 清水健司, 原田匡, 依田真一: TR-1 A ロケット4号機による溶液成長実験－高精度な結晶成長速度測定の問題点－, 日本マイクログラビティ応用学会誌 Vol. 13, No. 1 (1996) p. 110–112.
- 6) Fluid science and materials science in space, ed. H. U. Walter, Springer-verlag Berlin Heidelberg New York Paris Tokyo, pp. 313–354.
- 7) Tsukamoto, K., Chaorong Li, Kobatake, H., Maki, T.: In situ observation of crystal growth in microgravity, *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.*, Vol. 18, No. 3 (2001) p. 190–196.
- 8) Tsukamoto, K., Yokoyama, E., Maruyama, S., Maiwa, K., Shimizu, K., R. F. Sekerka, Morita, T. S., Yoda, S.: Transient crystal growth rate in microgravity, *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.*, Vol. 15, No. 1 (1998) p. 2–9.
- 9) Nakadate, S., Yamaguti, I.: Japanese patent laid-open H 02–287107 (1990).
- 10) 塚本ら：特許番号3000518号, 偏光波面3分割光学装置(1999).
- 11) Onuma, K., Kameyama, T., Tsukamoto, K.: In situ study of surface phenomena by real time phase shift interferometry, *J. Crystal Growth*, Vol. 37 (1994) p. 610–622.
- 12) 塚本勝男：リアルタイム位相シフト干渉法による溶液成長界面の動的観察, 応用物理, Vol. 63, No. 7 (1994) p. 713–720.
- 13) Onuma, K., Tsukamoto, K., Nakadate, S.: Application of real time phase shift interferometry to the measurement of concentration field, *J. Crystal Growth*, Vol. 129 (1993) p. 706–718.
- 14) Yokoyama, E., Okada, K., Tsukamoto, K.: Precise visualization of the non-steady stage concentration field around a growing crystal in solution, *Forma*, Vol. 13 (1993) p. 363–374.
- 15) Maruyama, S., Shibata, T. and Tsukamoto, K.: Measurement of diffusion fields of solutions using real-time phase-shift interferometer and rapid heat-transfer control system, *experimental thermal and fluid science*, Vol. 19 (1999) pp. 34–48.
- 16) 西村良浩, 塚本勝男, 友部俊之, 上田晃：結晶成長・溶解速度のレーザー・マイケルソン干渉計による精密測定の問題点, 日本マイクログラビティ応用学会誌 Vol. 21 No. 2 (2004) p. 170–173.
- 17) Azuma, T., Tsukamoto, K., Sunagawa, I.: Clustering and phenomenon and growth units in lysozyme aqueous solution as revealed by laser light scattering method, *J. Crystal Growth*, Vol. 98 (1989) p. 371–376.
- 18) Durbin, S. D., Carlson, W. E.: Lysozyme crystal growth studied by atomic force microscopy, *J. Crystal Growth*, Vol. 122 (1992) p. 71–79.
- 19) 矢井里実：東北大学理学研究科, 卒論 (2003).
- 20) Sasaki, G., Matsui, T., Tsukamoto, K., Usami, N., Ujihara, T., Fujiwara, K., Nakajima, K.: In situ observation of elementary growth steps on the surface of protein crystals by laser confocal microscopy, *J. Crystal Growth*, Vol. 262 (2004) p. 536–542.
- 21) 経済産業省：革新的実用原子力技術開発費補助事業「セメント系材料が及ぼす処分場岩盤への影響評価に関わる技術開発」平成16年度成果報告書。
- 22) MacInnis, I., Onuma, K., Tsukamoto, K.: *Proc. 6th Topical Meet. Crystal Growth Mechanism*, ed. Nishinaga, T., Awara (1993) p. 233.
- 23) Arvidson, R. S., Ertan, I. E., Amonette, J. E., Luttge, A.: Variation in calcite dissolution rates: A fundamental problem?, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, Vol. 67 (1993) p. 1623–1634.
- 24) Morse J. W.: The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation, in “Carbonates: Mineralogy and Chemistry, reviews in Mineralogy”, ed. R. J. Reeder, Vol. 11 (1983) pp. 227–264, Mineralogical Society of America, Washington, DC.

口絵9 1997年に実施された小型ロケット実験で得られた液柱マランゴニ対流の三次元 PTV 計測結果

(口絵9 横浜国立大学 大学院 工学研究科 西野 耕一)
(本文 164 頁参照)

口絵10 高倍率位相シフト干渉計でみたスケール(顕微鏡の接眼レンズに内蔵される目盛り線)。ナノメータスケールでの底部の凸凹が一目瞭然。50 μm ×50 μm の3次元プロファイルとX-X'の断面の高さプロファイル。この干渉計で成長や溶解している結晶表面を眺めると… (本文参照)。

口絵11 方解石の溶解表面にできる溶解パターン。縞模様は位相シフト干渉縞で地形図の等高線に相当する。位相シフト干渉計で観察すると3次元的な溶解速度の測定が“その場”で短時間に測定できる。A：数ナノメータの深さをもつ平行四辺形の平底エッチピット。B：転移を中心に発達する底の尖ったエッチピット。

(口絵10, 11 東北大学 理学部 塚本 勝男)
(本文 156 頁参照)