



「科学・技術と人間・社会」講義
2019年6月6日

アートを科学する (北斎の大波、ゴッホのヒマワリを 例として)

佐藤勝昭

東京農工大学名誉教授 (工博)

文科省ナノテクノロジープラットフォームPD

JST研究開発戦略センター特任フェロー

(一社) 日本画府理事・洋画部審査員



自己紹介

- ▶ 私は応用物理学の研究者です。
- ▶ 私は、半導体・磁性体などを光物性や材料科学の視点で研究してきました。
- ▶ 光物性・材料物性の科学的視点で絵具や絵画技法を観ると新たな発見があります。
- ▶ この講義では、北斎の大波とゴッホのヒマワリを題材として材料科学の視点で読み解きます。



1966 京大大学院工学研究科修士修了
 1966-1984 日本放送協会
 1984-2007 東京農工大学
 2007-2018 科学技術振興機構

1970 日府展洋画部初出品
 現在 日府展理事・総務部長
 日府賞, 東京新聞賞, 中日賞他
 1974 第1回個展、2018まで個展16回



私と豊田工大



Toyota Tech Inst.
From Toqasa-Park

豊田工大 ナノプロジェクト 2018.11.16



榊学長



PF 吉住 氏
佐々木 氏

ナノテクノロジープラ
ットフォーム微細加工PF
でお世話になっています

この講義の事前学習
名古屋市美術館での
絵画鑑賞レポート
読みました！

レポートに取り上げられたのは

- No.1 クロード・モネ 32票
- No.2 マルク・シャガール 9票
- No.3 カミーユ・ピサロ 8票

以下

ミレー、シスレー、ゴッホ・



はじめに

- この講演では、序章として、ヒトの目が色を感じる仕組みからスタートします。
- 第1章では、絵の具の着色成分・固着成分の物理・化学的な性質を実例をまじえながら解説します。
- 第2章では、北斎の大波の版画を例として青色の絵の具の歴史を概説します。
- 第3章では、ゴッホのヒマワリの黄色を材料科学の立場から読み解き、変色のメカニズムに迫ります。



ご案内キャラ



シール君



ミールちゃん



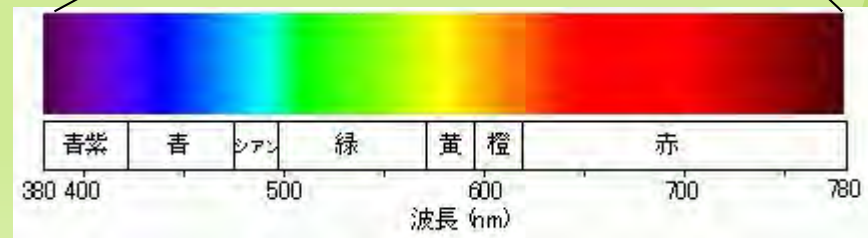
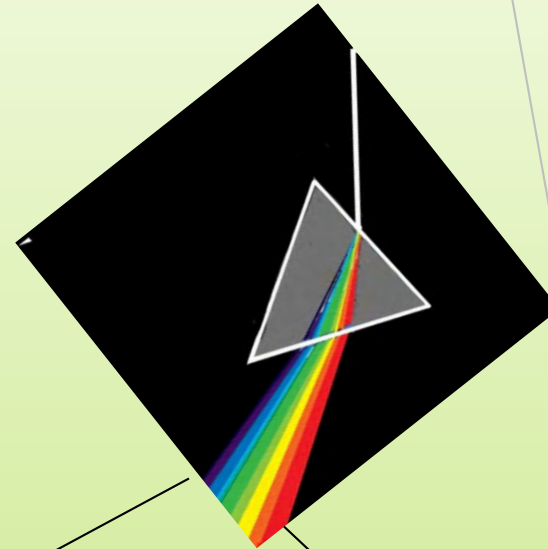
序章 色の科学

知っていますか色のふしぎ



目に見える光の波長は何nmから何nm？ ー太陽光のスペクトルー

- ▶ 太陽からの白色光をプリズムで分光すると図のように波長と色が対応しています。目に見えるのは **380nm**～**780nm**の波長範囲です。

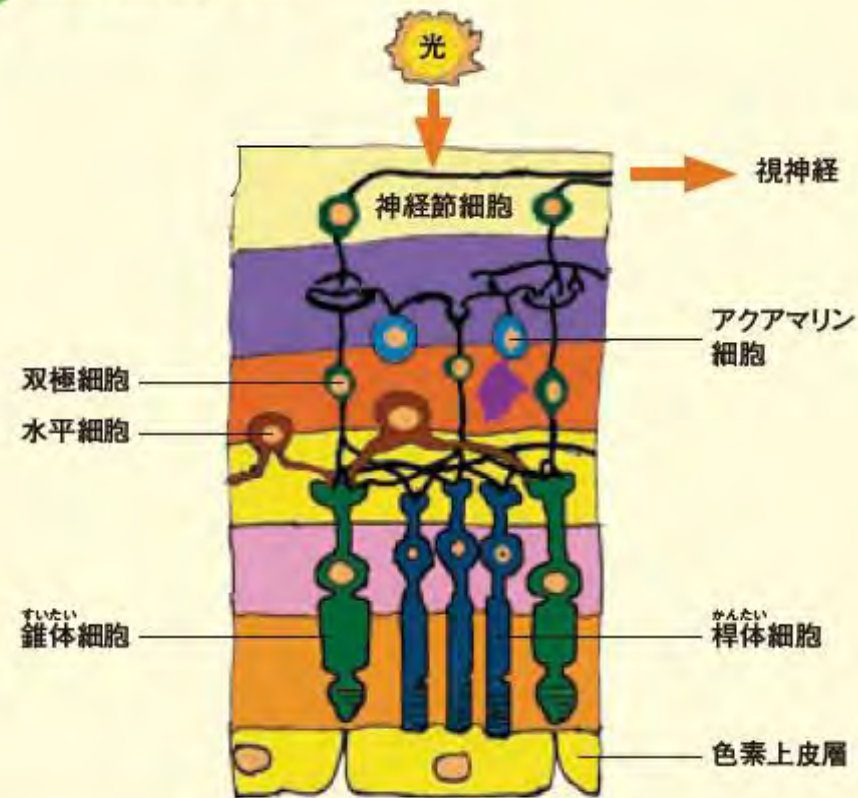


知っていますか？ 人が色を感じる仕組み



- 色のことを論じる前に、人間が色を感じる仕組みについて述べておきます。カラーテレビでは、全ての色を赤（R）、緑（G）、青（B）の光の3原色で表しています。なぜ色を3原色で表せるのでしょうか。
- 図1のように、網膜には桿体と呼ばれる光を感じる細胞と錐体と呼ばれる色を感じる細胞があり、錐体にはR,G,Bを感じる3種類のものがあります。これらの三種の錐体の送り出す信号の強さの違いによりさまざまな色を感じることができるのです。

図1 網膜の細胞構成



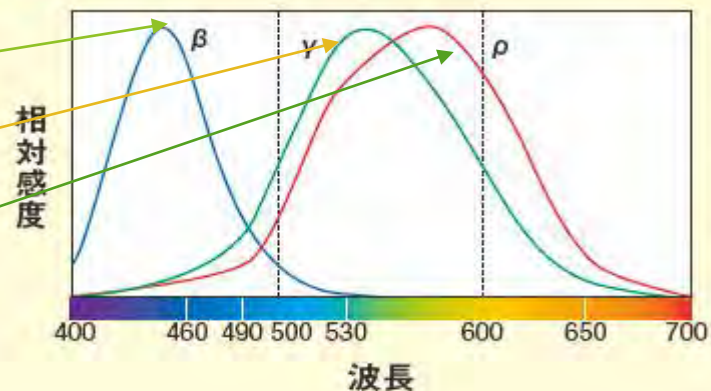


色を感じる細胞

3種類の桿体の分光感度曲線を図2に示します。桿体 β （ベータ）と桿体 γ （ガンマ）のスペクトルはそれぞれ青と緑にピークをもちますが、桿体 ρ （ロー）のスペクトルは黄橙色にピークをもっていて、赤ではありません。赤は γ と ρ の刺激から脳神経系の情報処理によって作りだされていると考えられます。

図2 3つの桿体の分光感度曲線

青に感度
緑に感度
赤に感度



3桿体は、ギリシャ文字のベータ (β)、ガンマ (γ)、ロー (ρ) で表されるような相対感度のスペクトルをもっています。これらはほぼ青B、緑G、赤Rの感度曲線に対応します

三原色



● 光の3原色（加法混色）

- 各色の強さを変えて混ぜ合わせると、いろいろな色の光になる。赤い光、緑の光、青い光を同じ強さで混ぜ合わせると、白い光になる。

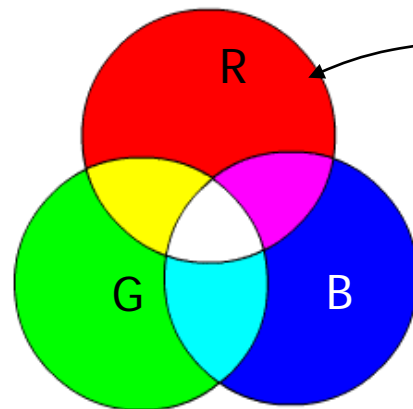
● 色の3原色（減法混色）

- 各色を混ぜ合わせると、いろいろな色ができる。マゼンタ・シアン・イエローを同じ割合で混ぜると黒になる。

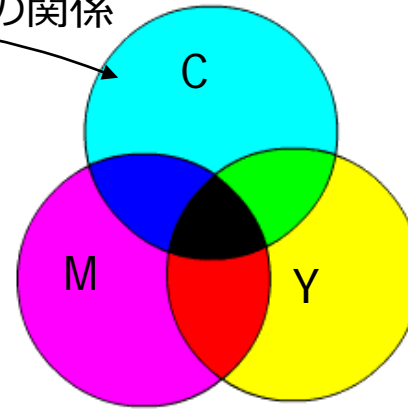


カラー
モニター

赤、R(red)
緑、G(green)
青、B(blue)



補色の関係



カラーフィルム
カラーフィルタ
プリンタ



マゼンタ, M(magenta)
シアン, C(cyan)
イエロー, Y(yellow)

絵の具を混ぜると黒くなるのはなぜ？

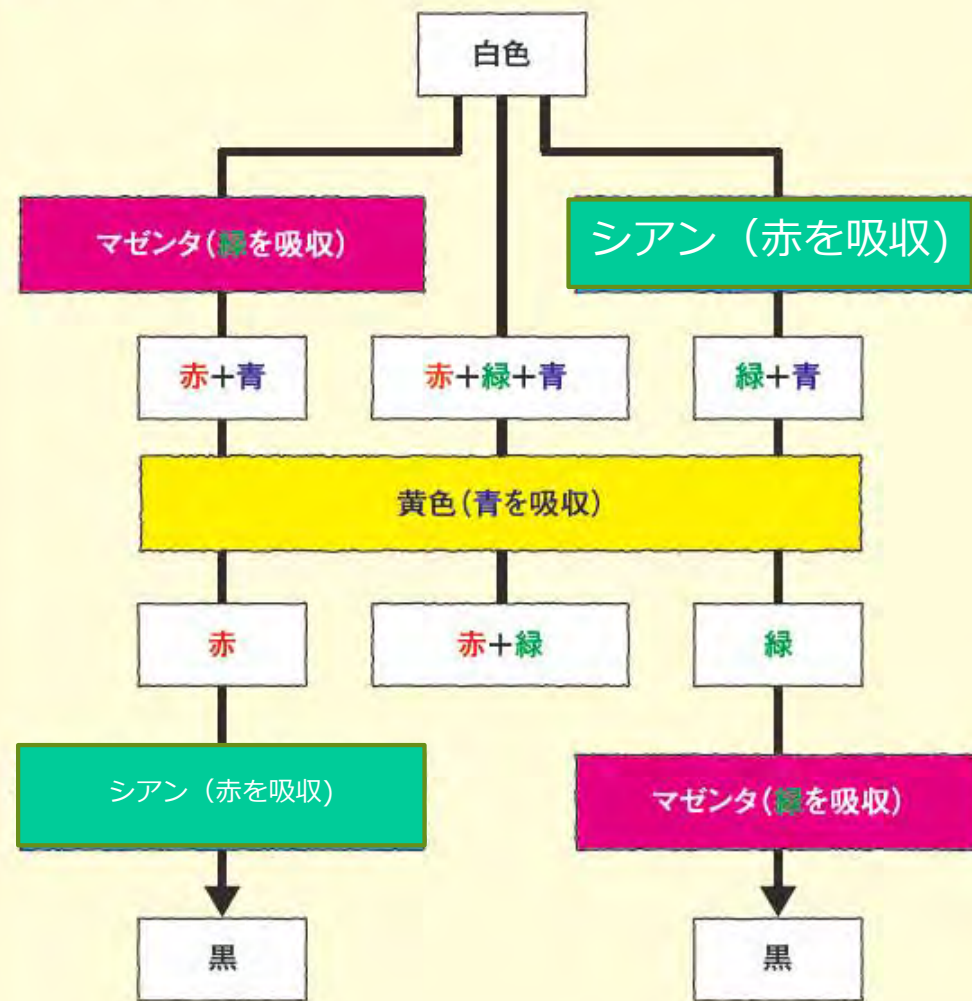
減法混色の仕組み

カラープリンタのカラーインクは、マゼンタ・黄・シアンの3色が基本です。これが色の3原色です。前述したように、これらの色は光の3原色の補色です。色の見え方を考えるときは、カラーインクの色は**透過色**だということを知っててください。

図2 色の3原色(マゼンタ・黄・シアン)

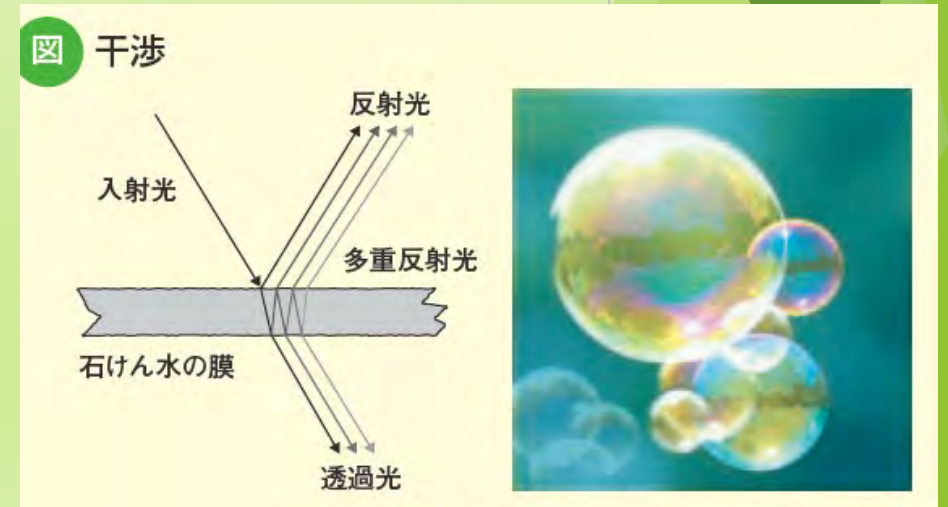
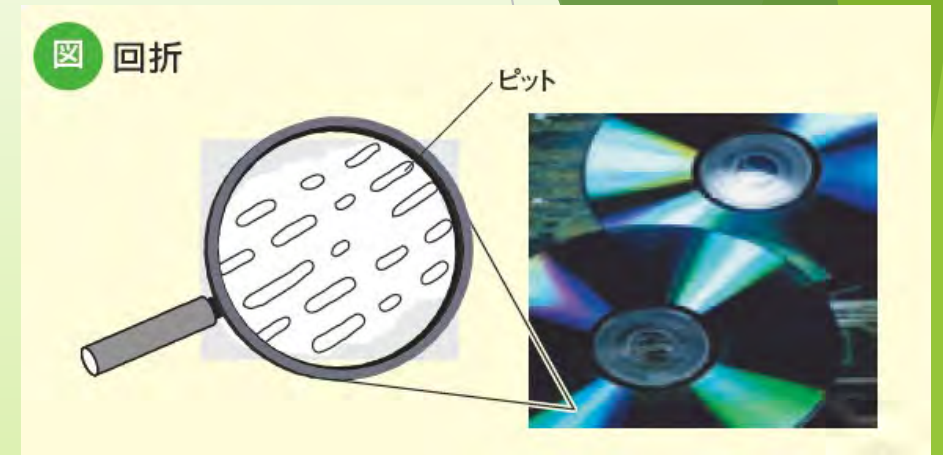
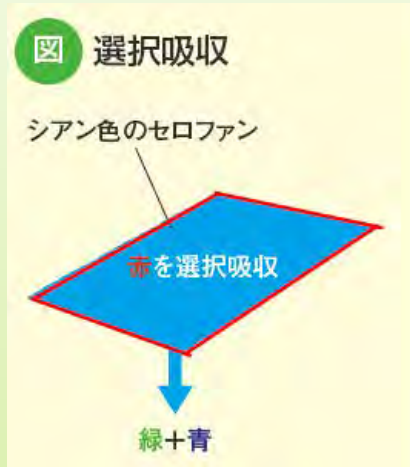


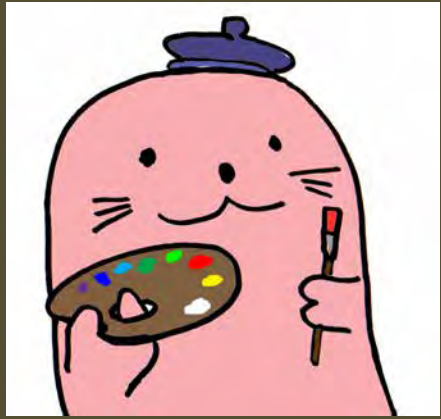
図3 減色混合の原理



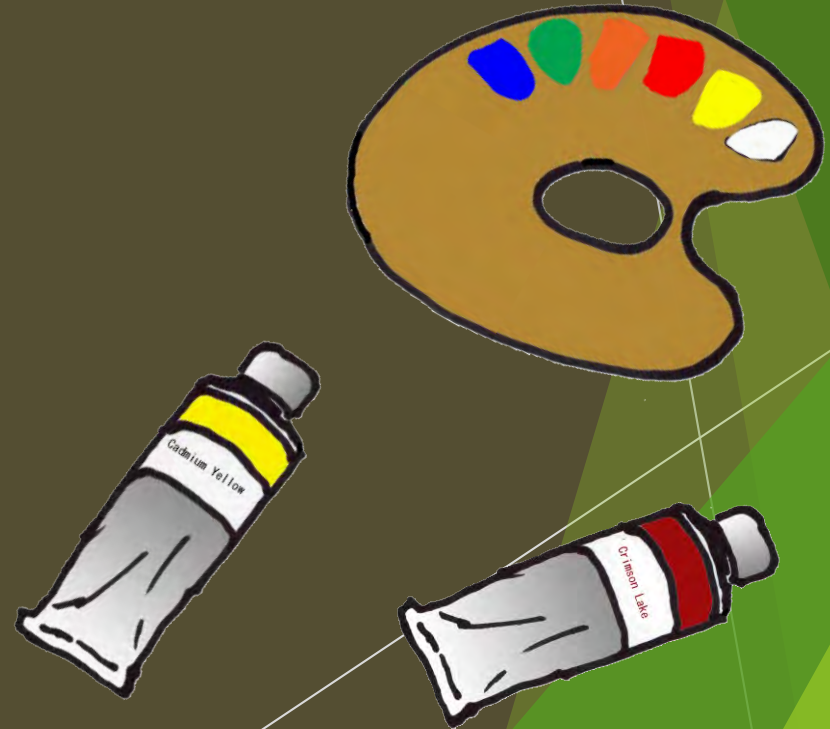
色がつくわけ

ものの色がつくのは、
選択吸収、選択反射、
など物質が本来もつ
性質によるほか、
回折・干渉など、物質
の構造的要因に基づき
特定の色がつく構造色
があります。





第1部 絵の具の科学 知っていますか絵の具のふしぎ



絵の具の構成



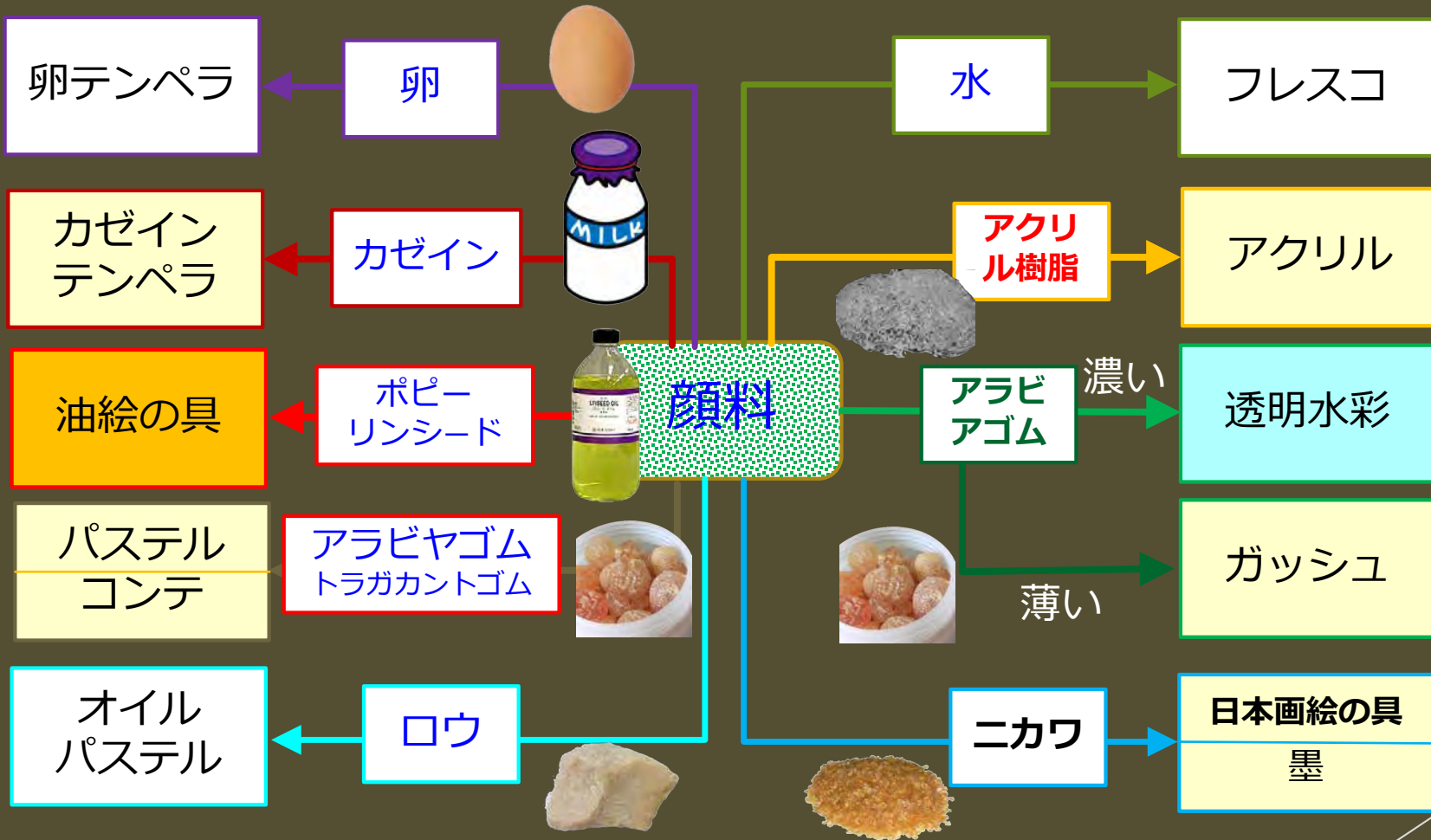
発色材

- ▶ 着色剤（顔料）
 - ▶ 無機顔料
 - ▶ 天然無機顔料
 - ▶ 合成無機顔料
 - ▶ 有機顔料
 - ▶ アゾ顔料
 - ▶ 多環顔料
 - ▶ レーキ顔料
 - ▶ 染料と金属を結合

展色材

- ▶ 固着材
 - ▶ アラビアゴム（水彩）
 - ▶ 膠（日本画）
 - ▶ 乾性油（油彩）
 - ▶ アクリル樹脂（アクリル）
- ▶ 溶剤
 - ▶ 水
 - ▶ テレピン油
 - ▶ ペトロール

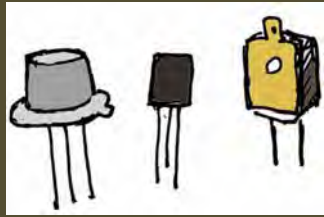
固着成分から見た絵の具の分類



知っていますか？ 選択吸収の例 カドミウムイエローは半導体固有の色



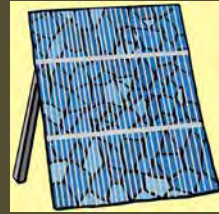
トランジスタ



LED

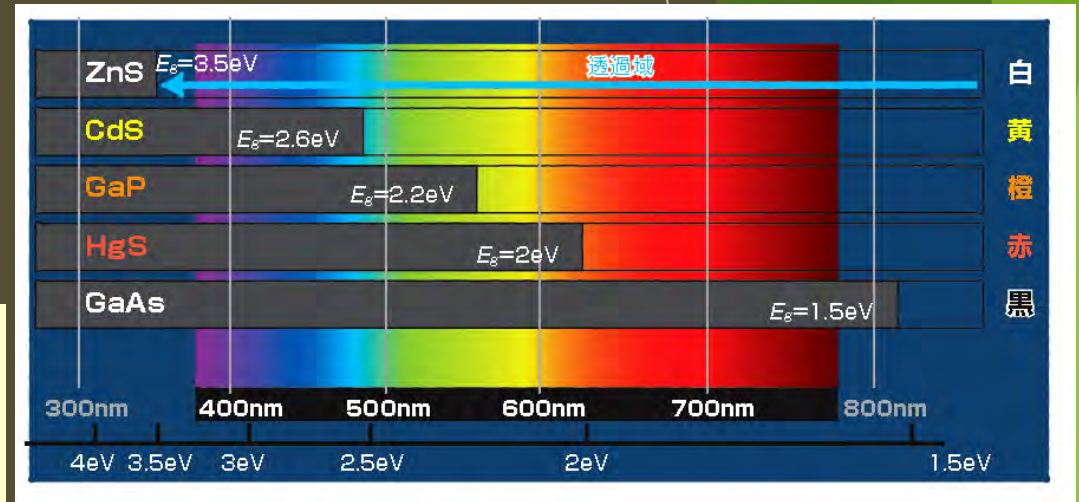


太陽電池



▶ 半導体には、ある波長より短い光を強く吸収する性質があります。このため半導体の色は吸収された色の補色です。

- ▶ 硫化亜鉛 (ZnS) のバンドギャップは3.5eVなので、光学吸収端の波長354nmより短い光が吸収されそれより長い波長は全部透過します。このため、可視光のすべての波長が透過するので無色透明で、粉末は白です。
- ▶ 硫化カドミウム (CdS) では $E_g = 2.6\text{eV}$ に相当する波長477nmより短波長の紫と青が吸収され、赤から緑の波長が透過するので黄色です。

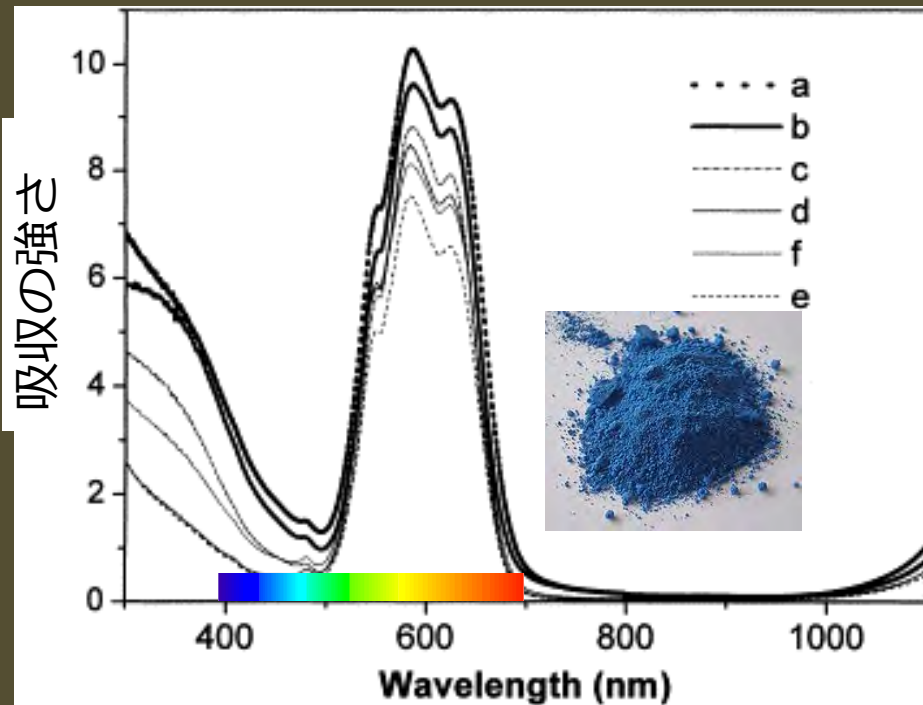


化学式	鉱物名	絵の具名	バンドギャップ (eV)	色
C	ダイヤモンド	—	5.4	無色
ZnO	紅亜鉛鉱	ジンクホワイト	3	無色
CdS	硫カドミウム鉱	カドミウムイエロー	2.6	黄
CdS _{1-x} Sex	—	カドミウムオレンジ	2.3	橙
HgS	辰砂	パーミリオン	2	赤
HgS	黒辰砂	—	1.6	黒
Si	—	—	1.1	黒
PdS	方鉛鉱	—	0.4	黒

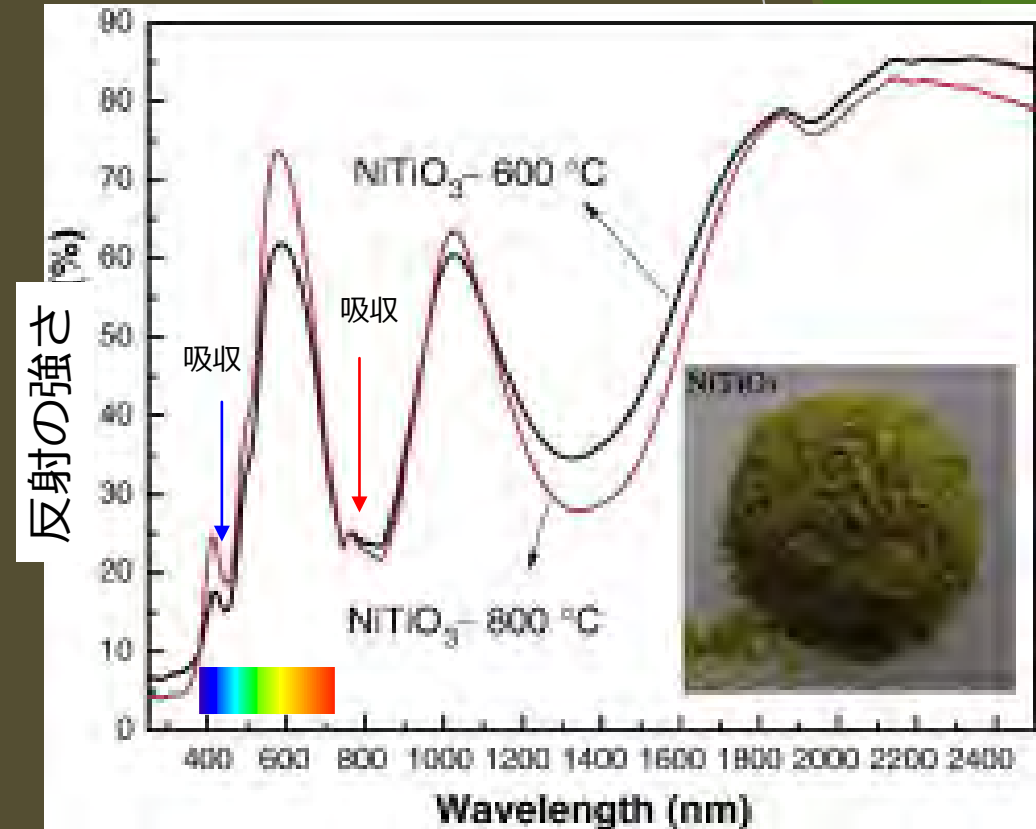
知っていますか？選択吸収の例 遷移金属イオンの色

コバルトブルー、

レモンイエロー



コバルトブルー：CoAl₂O₄
コバルトイオンの配位子場遷移の吸収が
赤～緑に存在



レモンイエロー：チタン酸ニッケル
ニッケルイオンの配位子場吸収
が近赤外と青に存在

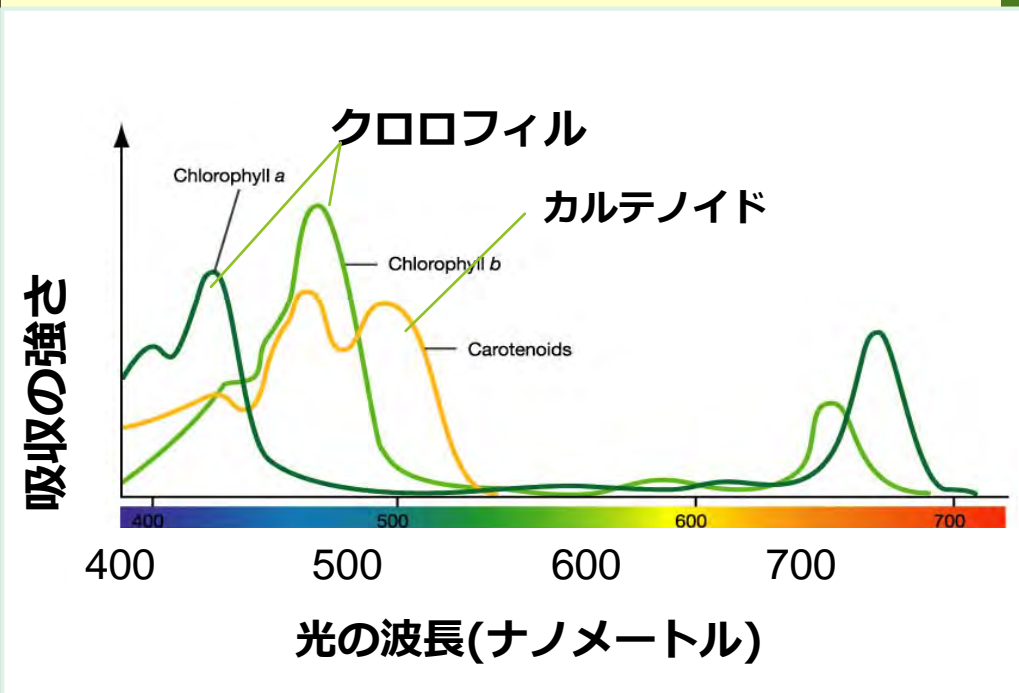
知っていますか？ 選択吸収の例

葉っぱの色は透過色



- 葉っぱにはクロロフィルという色素が含まれていて光合成に寄与します。
- グラフは、クロロフィルとカロテノイドの吸収の強さを波長に対して描いたもので、吸収スペクトルといいます。
- クロロフィルは、赤と青を吸収するので透過・散乱した光は緑になります。

- 一方カルテノイドは、青緑より短波長の光を吸収し、赤は吸収しないので、橙色に見えます。



知っていますか？ 選択反射の例 貴金属の色

- 3つの貴金属である金、銀、銅の分光反射率（反射スペクトル）を示します。

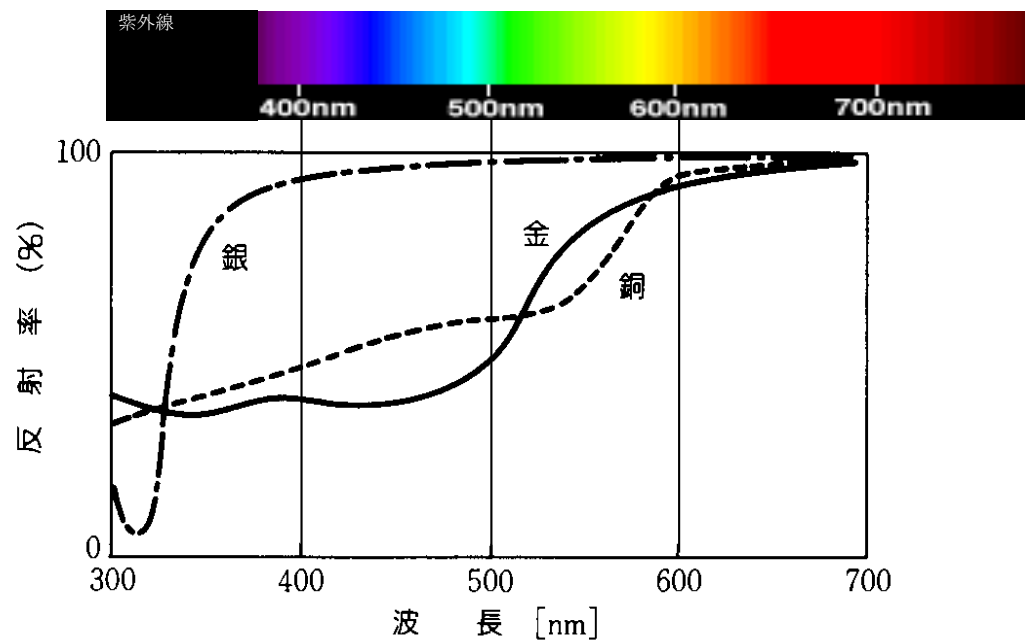


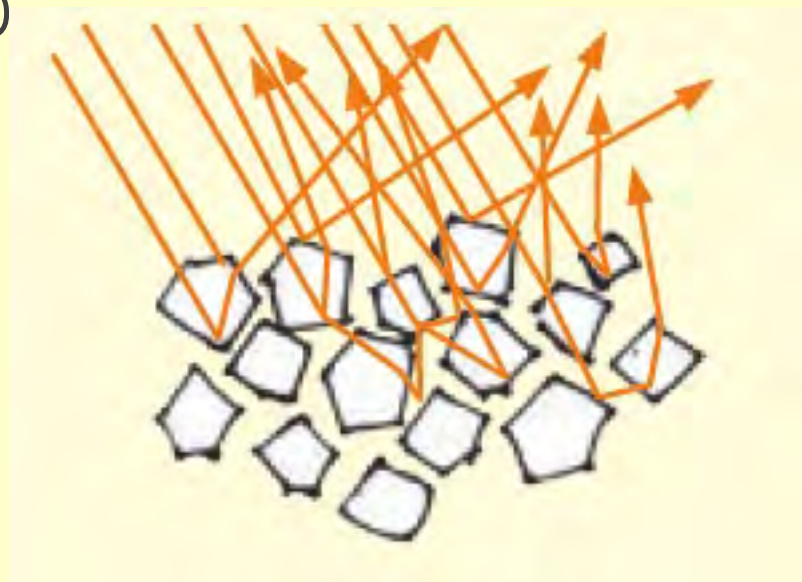
図3 金、銀、銅の反射スペクトルと各波長の色

- 銅は橙色より波長の長い橙、赤はよく反射しますが、橙付近で反射は急落し、黄緑より短い光の反射率は低くなります。それで、銅は赤色を選択反射しますが、青から緑の光も50%程度反射するので、白っぽい赤色を示すのです。
- 金は、黄緑より長波長で高い反射率をもち、緑付近で急落します。青から紫にかけての反射率は40%程度に下がっており、この結果、目には黄色に見え反射率が高いので映り込みがあり、複雑な色に見えるのです。
- 銀は、可視光全ての波長領域において高い反射率を示し、RGB全てが等しく刺激されるため反射光は着色せず、単なる鏡の面となるのです。

知っていますか

白い色は本当は無色透明ってこと

- ▶ 無色透明なガラスも、こなごなに砕けると白く見えますよね。食塩の固まりは岩塩ですが、これも無色透明です。無色透明の物体は、あらゆる波長の光（したがってあらゆる色の光）を、吸収しないで透過します。
- ▶ 粉の粒子は、図のように形がさまざまなので、入射した光はさまざまな方向に反射したり透過したあともさまざまな方向に反射され、また、粉の粒子を通っていろいろな方向に散らばって、その一部が目が届きます。
- ▶ このため白く見えるのです。



有機顔料

大きく分けるとアゾ顔料と多環顔料に分類されますが、多環系にもさまざまなバリエーションがあります。

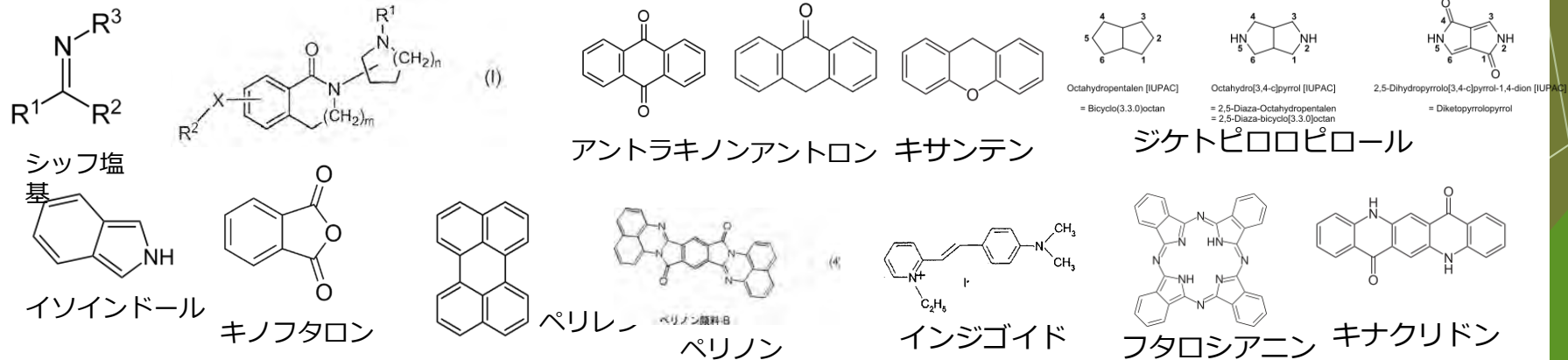


- ▶ **アゾ顔料**：アゾは有機化合物の基で **-N=N-** の結合を表します。
- ▶ 多くの赤～黄の顔料に使われていますが、これは、窒素の共役によって、強い吸収（HOMO-LUMOギャップ間遷移）が青の領域に生じるためと考えられます。

- ▶ **多環顔料**：アゾ顔料に比し耐久性が高い。
- ▶ このうち銅フタロシアニンは青～緑の有力な顔料です。銅イオンに固有の配位子場遷移を使います。
- ▶ キノン構造を有するアリザリンは染料ですが、レーキ化して顔料として用います。

さまざまな有機顔料

- 赤 ■ アントラキノン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、ペリレン、ペリノン、インジゴイド
- 橙 ■ ジケトピロロピロール、ペリレン、アントラキノン (アントロン)、ペリノン、キナクリドン、インジゴイド
- 黄 ■ イソインドリノン、キノフタロン、イソインドリン、アントラキノン、アントロン、キサンテン
- 緑 ■ フタロシアニン、アゾメチン、ペリレン
- 青 ■ フタロシアニン、アントラキノン、インジゴイド
- 紫 ■ ジオキサジン、キナクリドン、ペリレン、インジゴイド、アントラキノン (、アントロン)、キサンテン



染料と顔料は何が違う？

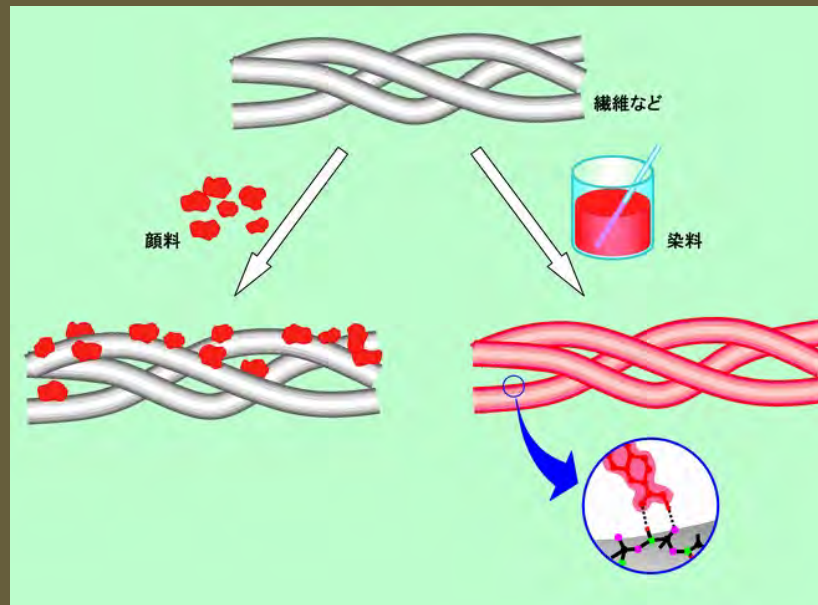
顔料

- ▶ 粒子が大きく展色材に分散している
- ▶ 紙や布の表面に付着している



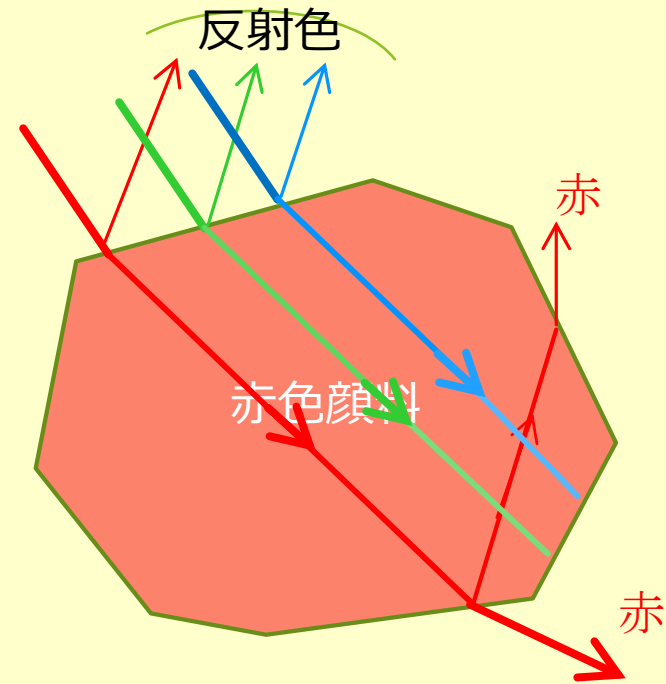
染料

- ▶ 粒子が小さく溶媒に溶け込んでいる
- ▶ 紙や布の繊維などの内部にしみこんで着色



顔料粒子の色は 透過色と反射・散乱色の混色

- 顔料粒子は、単体では、特定の色の光を吸収、反射、散乱して、目に色として感じさせます。
- 実際には、この粒子を画面に定着させるための「固着成分」が加えられており、これによって発色が変化します。

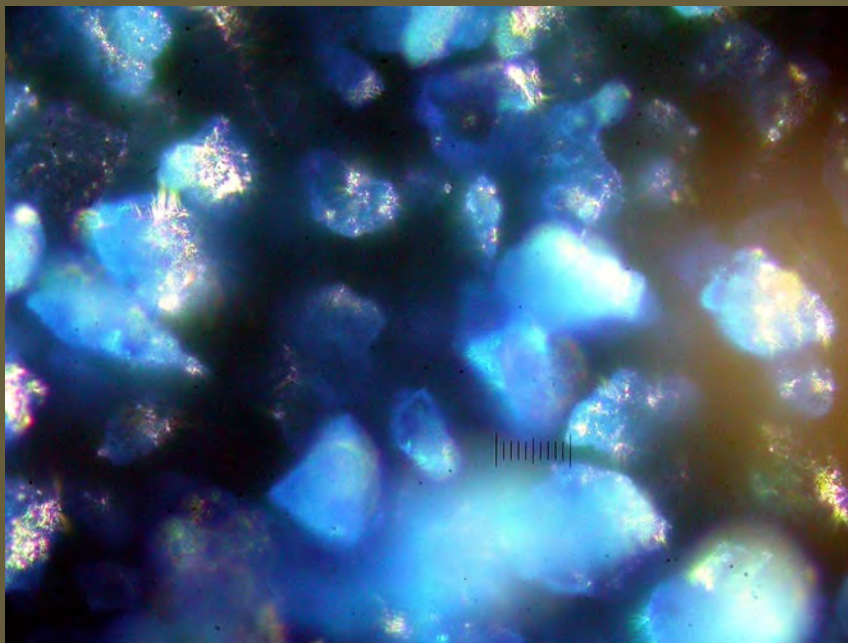


- 顔料粒子の発色

日本画の絵の具

光学顕微鏡像

▶ 青：アズライト(藍銅絨)



50μm

▶ 赤：ベンガラ(酸化鉄)



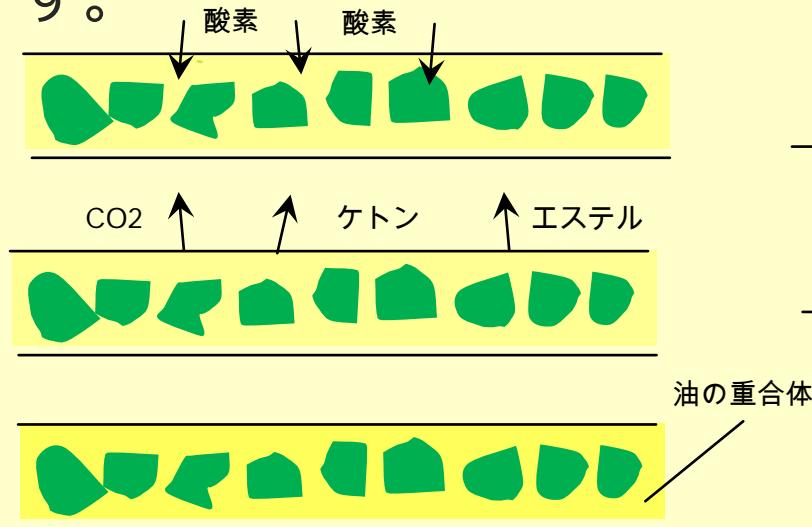
20μm

桐野文良
東京芸術大学教授提供

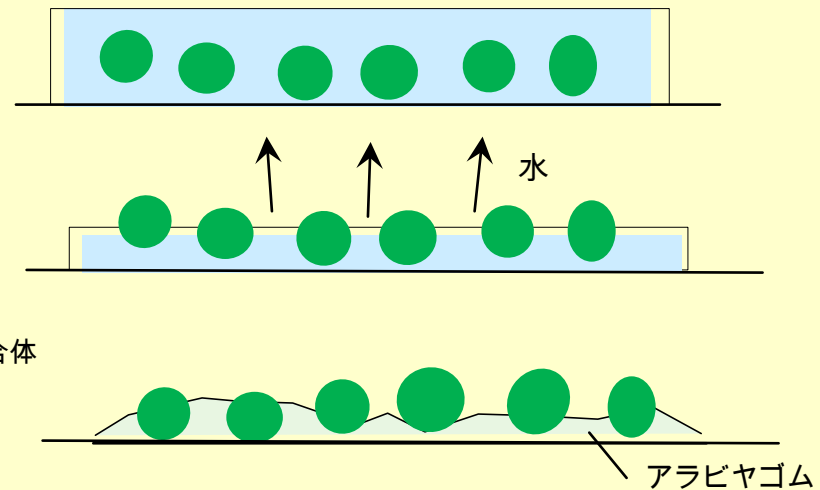


知っていますか 油絵と水彩の乾燥のちがい

- 油絵：展色剤の乾性油が空気中の酸素を仲立ちとして重合し固化します。
化学反応によって乾くのです。



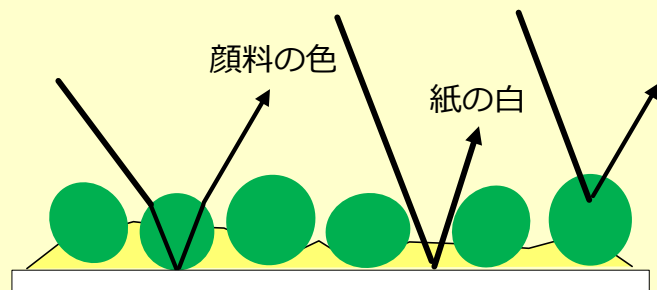
- 水彩：展色剤は糊を水に溶かしてあり、乾くと水が蒸発して、顔料粒子を下地に固着します。



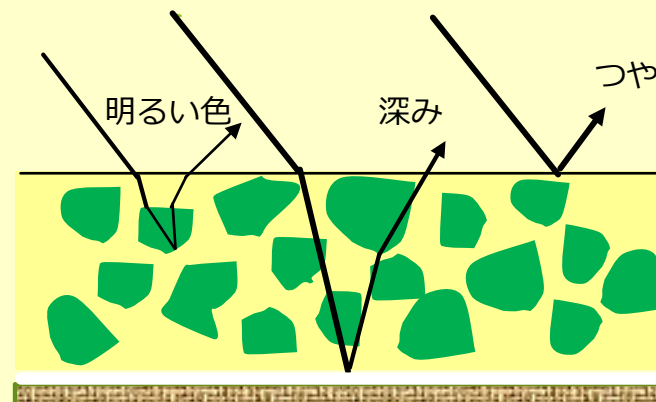


知っていますか 水彩と油絵の発色のちがい

- 水彩
水が蒸発して、顔料粒子が剥き出しになってでこぼこしています。紙からの散乱光も加わります。



- 油絵
乾性油が固化した後も、顔料粒子は重合した油の中に分散しています。



水彩と油彩

水彩画の透明感は、顔料からの反射光に加え紙からの反射光が加わっていることによるのです。



油絵の重厚感・存在感は、顔料が乾性油に分散された状態が保たれていることによって、光の径路が複雑になっていることによるのです。

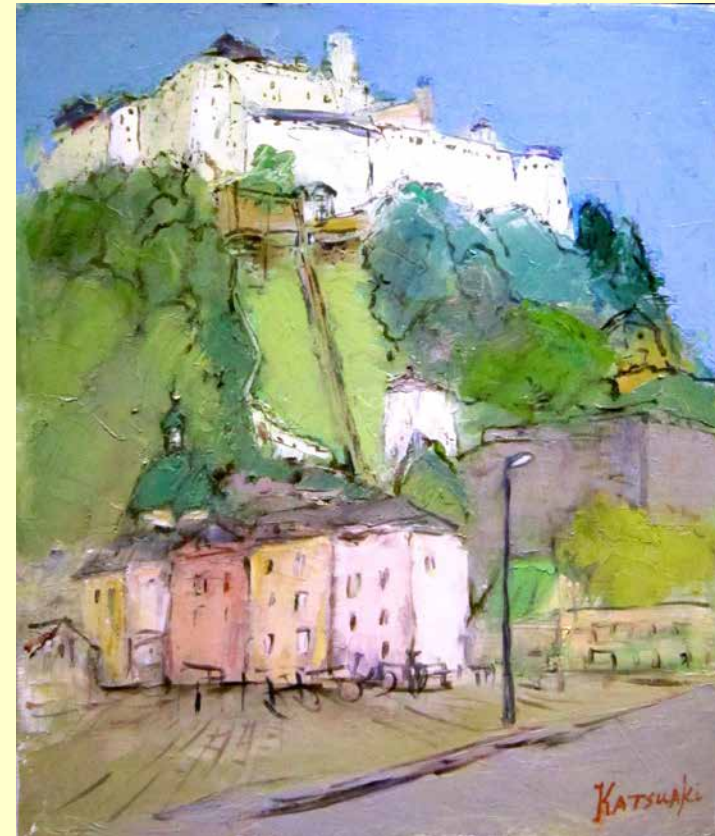


水彩と油彩

水彩では塗り残しが効果的



油彩ではホワイトがポイント



水彩と油彩

水彩では明るい色を下に置いて、後から濃い色を塗り重ねることで陰の部分表現しますが、材質感を出すのはむずかしいです。



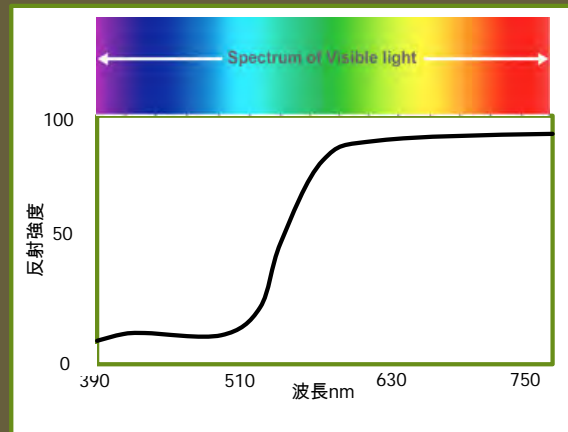
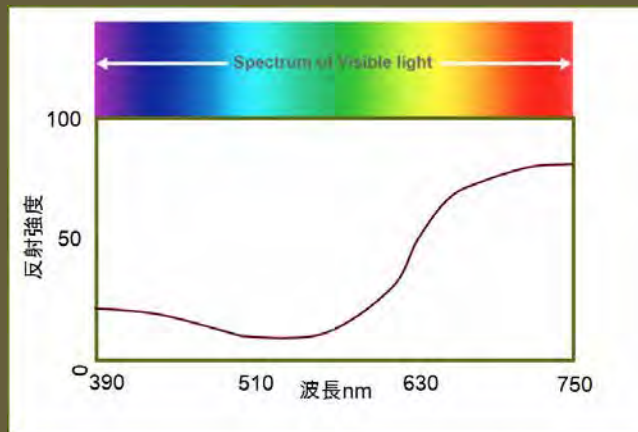
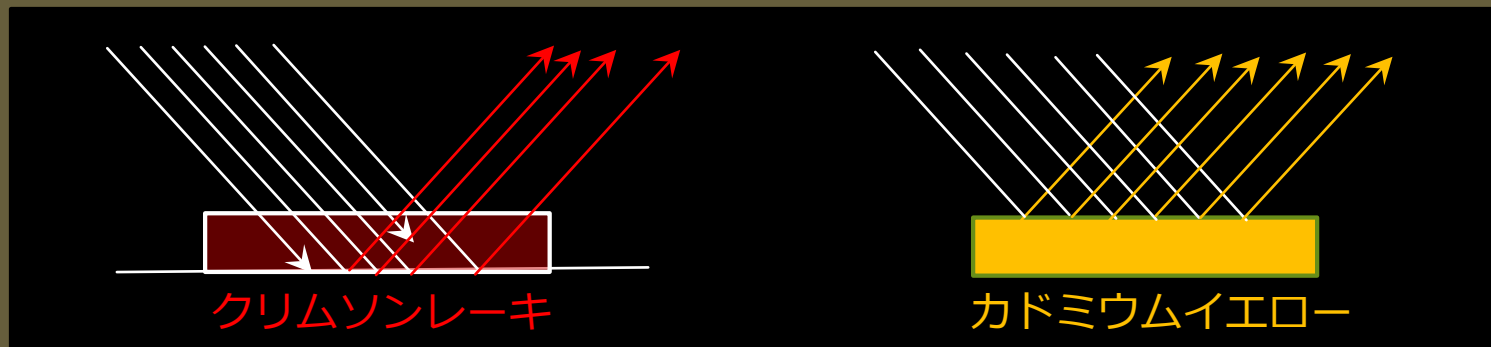
油彩では暗い色を下に置いて、明るい色を塗り重ねて、材質感を出すことができます。ごつごつした石造りの建物の質感は、厚塗りとグレースの組み合わせで作っています。



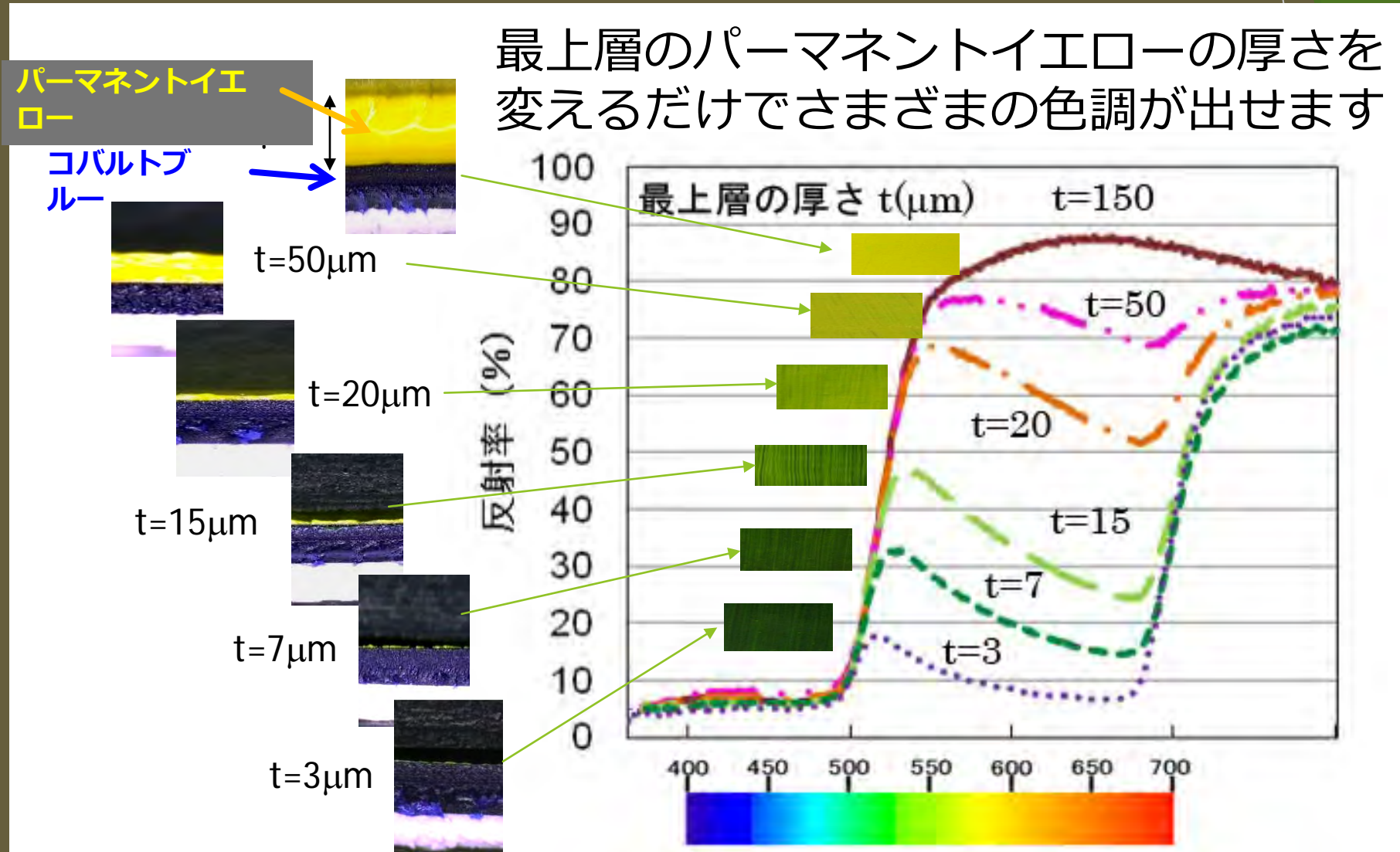
透明色と不透明色

- 透明色：入った光より出てくる光が少ないので暗く見える

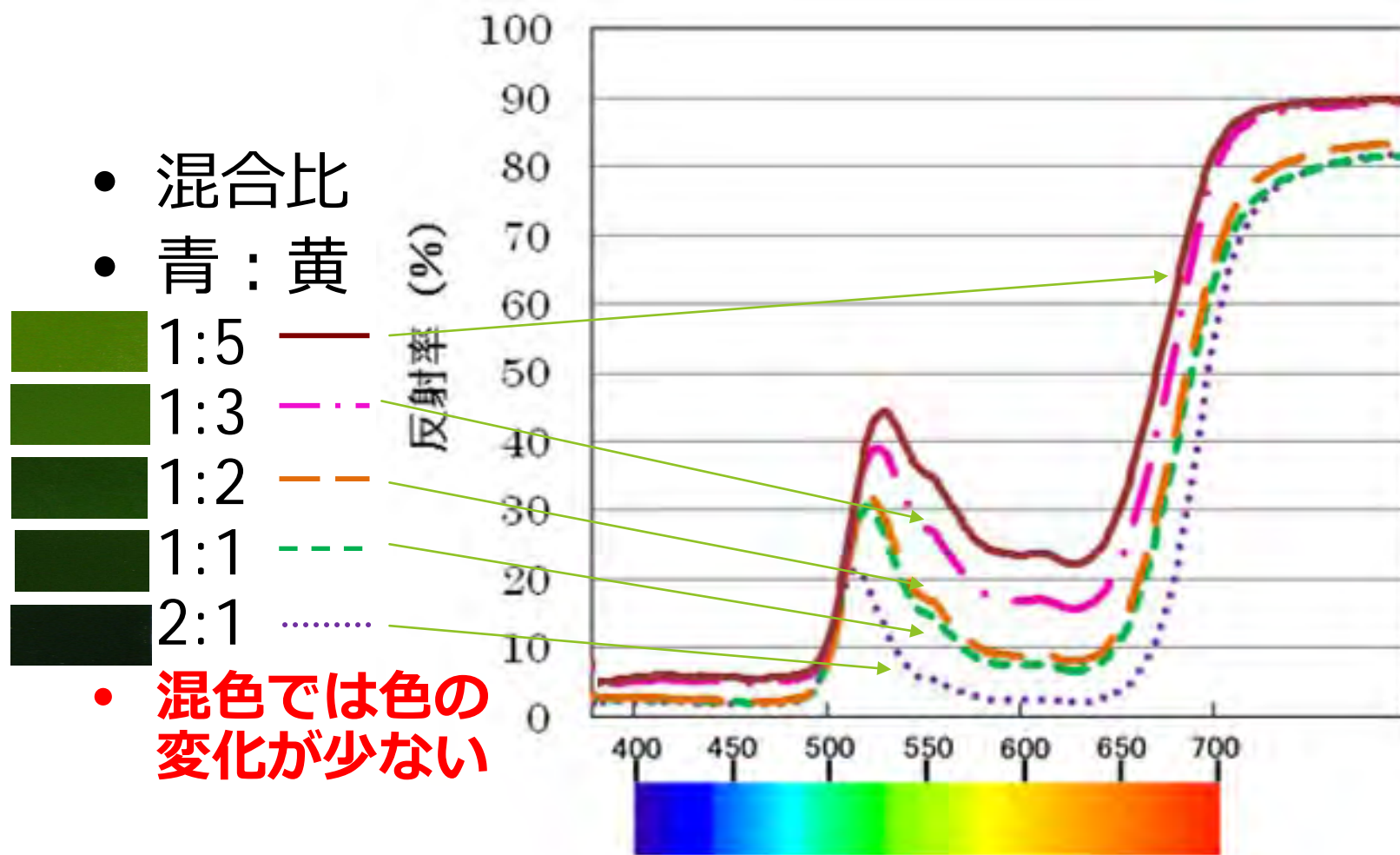
- 不透明色：特定の波長範囲の色を選択的に100%近く反射するので明るく見える



塗り重ねの科学

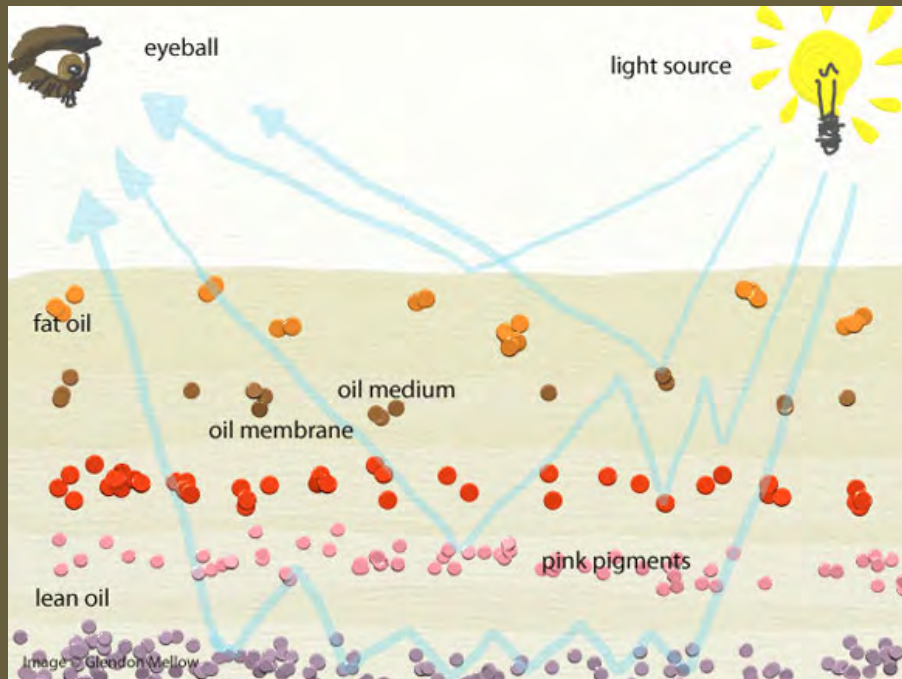


くらべてみると 混色の場合



グレース技法(グラッシ)における光の跳ね返り

薄い透明な絵具層を塗り重ねる技法です。例えば、黄みの赤、バーミリオンの上に青みの赤であるクリムソンレーキの透明な層を重ねることで、深みのある赤が表現できます。黄色の上に透明な青で、深い緑ができます。



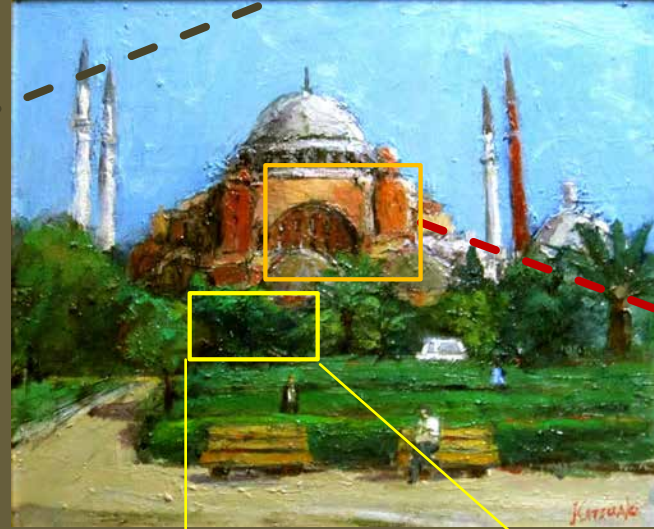
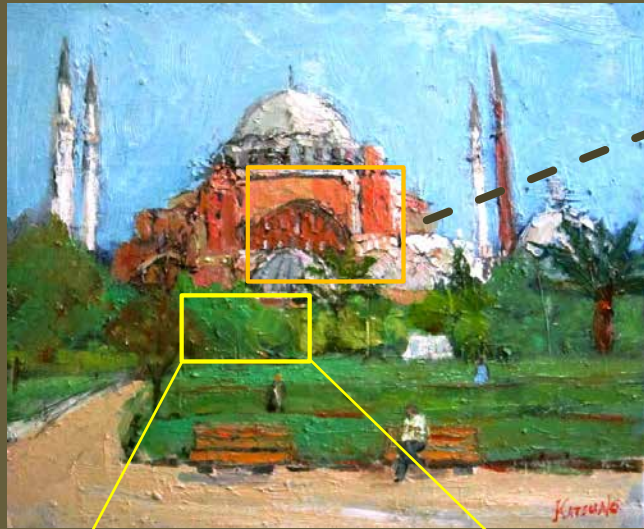
<http://blogs.scientificamerican.com/symbiartic/2011/08/02/the-chemistry-of-oil-painting/>

- ▶ グレースは、混色の効果だけでなく光沢をも与えます。
- ▶ 光が固化した乾性油膜に入射すると、ほとんど透明な絵の具の層を通り抜けます。
- ▶ 時には、表面へと反射される前に色素にぶつかり下の層へと跳ね返され、その後外部に出て行きます。
- ▶ また時には別のグレース層の境界面で跳ね返されて後、目に届きます。
- ▶ これによって、**グレースは油絵に輝きとともに深い闇を与える**のです。

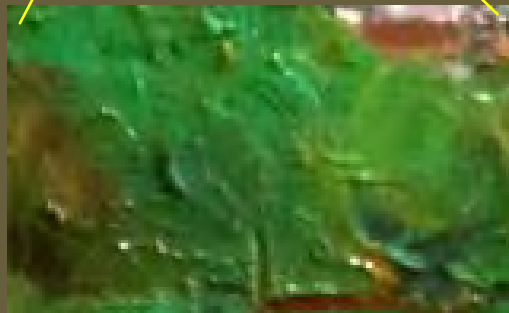
グレース技法の例

グレース処理前

グレース処理後



クリムソンとセピアでグレース処理



ウルトラマリンとセピアでグレース処理



グレース処理で
つやと深みと
立体感が出ます。

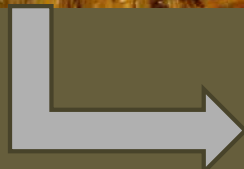
塗り重ね技法の例



最初の塗り
薄っぺらな感じ



ペインティング
ナイフで塗り重ね



グレース処理後さらに塗りがさね

セピアでグレース
処理

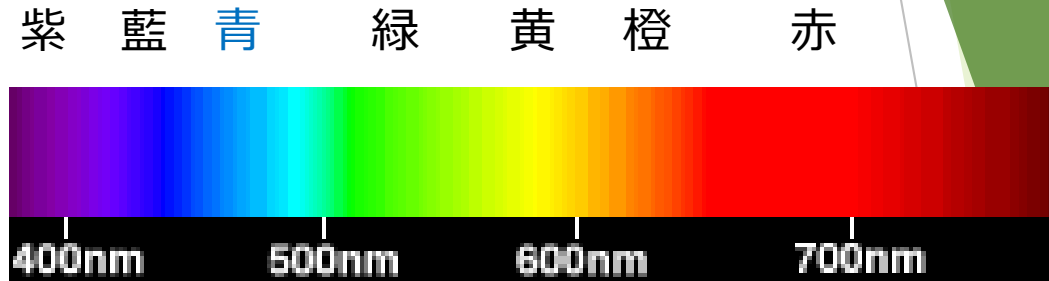


第2部
材料科学から
読み解く
北斎ブルー

葛飾北斎の用いた青色顔料

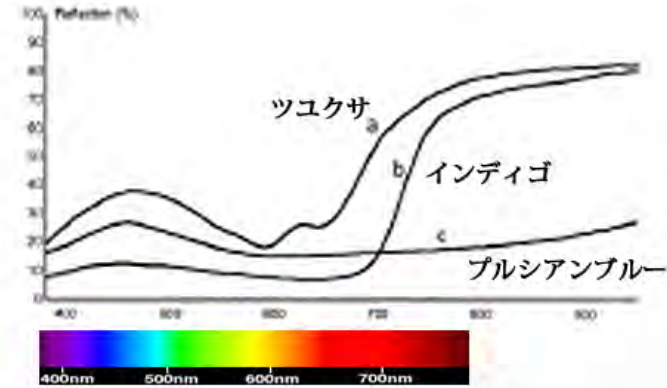
- ▶ 葛飾北斎(1760-1849)の版画「神奈川沖浪裏」は、波頭の形状の面白さだけでなく、使われた青色着色料についても「北斎ブルー」として注目されてきました。
- ▶ 北斎ブルーの正体は、分析によってプルシアンブルーという鉄のシアン化物($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)であることが明らかにされています。
- ▶ この化合物は1700年代の初頭にドイツ（プロイセン）で開発され、日本に導入されたのは1700年代半ば、最初に絵画に用いたのは伊藤若冲の「群魚図」(1766)でした。
- ▶ 第1部では、青色の絵の具の変遷を紹介しながら、浮世絵版画にプルシアンブルーが使われた経緯等をご紹介します。

青色とは

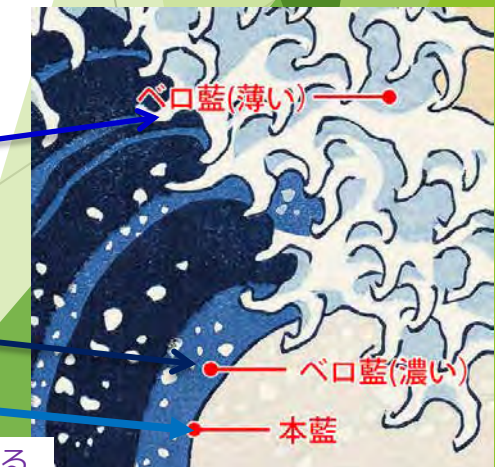
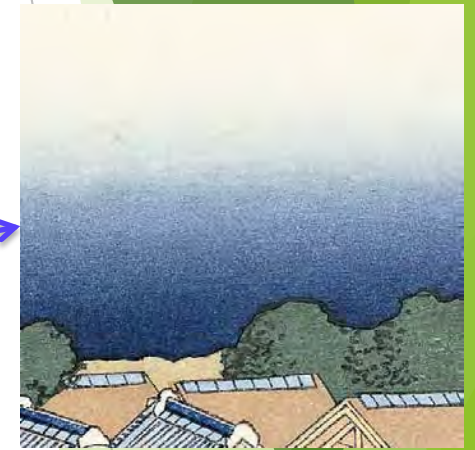


- ▶ ヒトの眼は、波長380nmから780nmの間の光を感じますが、このうち、430-490nmの光を青と呼びます。紫に近い藍色から緑に近い空色まで幅があります。

浮世絵版画の青の色材*



- ▶ 浮世絵色材の研究は下山進らによって3次元蛍光スペクトル非破壊(3DF)分析法および放射性同位元素蛍光X線分析法(RI-FXA)およびVis-Nir反射分光によって系統的に行われております。*
- ▶ 版画の色材には、主として染料が、一部には顔料も用いられています。
- ▶ 浮世絵の青には、染料としては青花(ツユクサ)と藍、顔料としてはペロ藍(プルシアンブルー)の3種類が使われています。
- ▶ 葛飾北斎の「富嶽三十六景」「諸国瀧廻り」の空・海・瀧は、濃い青から薄い青へとグラデーションがある「ぼかし摺」が使われていて、全て**プルシアンブルー**が使われています。
- ▶ 一方、文字や輪郭線にも青が使われていますが、こちらは**藍**が使われています。
- ▶ 北斎は、主版に藍を用い、色版にはプルシアンブルーを使っていました。



*下山 進、下山 裕子：浮世絵の色材研究—浮世絵非破壊分析法の開発研究と浮世絵研究者との出会い—；文化財情報学研究（吉備国際大学・文化財総合研究センター）（14）63-74 2017年3月

浮世絵に使用された青の変遷*

- ▶ 明和期から寛政期(1765-1800頃)までは「青花」(ツユクサ)が使われました。
- ▶ 寛政後期から文化末期(1817年)頃に「藍」の使用が散見されます。
- ▶ 文政中期(1824年頃)になると「藍」が一般に使われるようになります。
- ▶ 天保元年(1830年)には「藍」から「ベロ藍(プルシアンブルー)」へ転換が始まります。
- ▶ 天保3年(1832年)には、ほぼ100%の浮世絵に「ベロ藍」が使われるようになります。

江戸の画家・版画家達

- | | |
|---------|-----------|
| ▶ 伊藤若冲 | 1716~1800 |
| ▶ 平賀源内 | 1728~1780 |
| ▶ 司馬江漢 | 1747~1818 |
| ▶ 喜多川歌麿 | 1753~1806 |
| ▶ 葛飾北斎 | 1760~1849 |
| ▶ 歌川広重 | 1797~1858 |

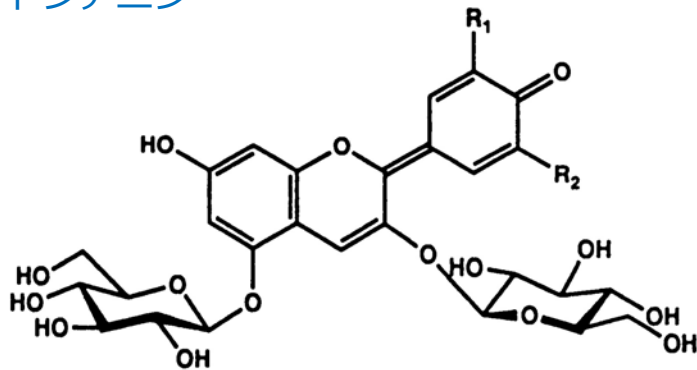
*下山 進、下山 裕子：浮世絵の色材研究－浮世絵非破壊分析法の開発研究と浮世絵研究者との出会い－；文化財情報学研究（吉備国際大学・文化財総合研究センター）（14）63-74 2017年3月

青色着色料の化学(1)

植物の色素*

- ▶ 花の色のうちで赤から紫・青色にいたる色合いは基本的にアントシアニンに由来するものが多いとされています。
- ▶ このアントシアニン骨格は下図に示したような全部で6種類の基本構造しか自然界に存在しておらず、自然界に存在する非常に多様性に富んだ花の色の種類を考えると驚くべきことです。

アントシアニン



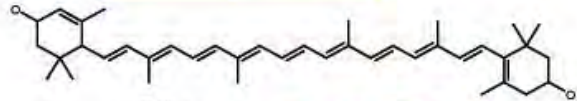
R ₁	R ₂	アントシアニン*)	アントシアニン*)
H	H	ペラルゴニン	ペラルゴニン
OH	H	シアニン	シアニン
OCH ₃	H	ペオニン	ペオニン
OH	OH	デルフィン	デルフィニン
OCH ₃	OH	ベツニン	ベツニン
OCH ₃	OCH ₃	マルビン	マルビニン


*) アントシアニンはアントシアンのうちの配糖体に、アントシアニンはアントシアンのアグリコンに対して用いられる呼び名


*中川敦史：ツユクサの青色色素コンメリニンの立体構造決定とその発色機構，日本結晶学会誌 35,327(1993)

700nm 400nm

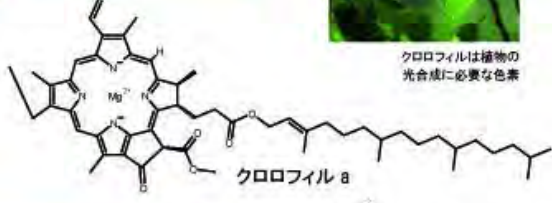
光のスペクトル


ルテイン 

β-カロチンやリコピンは野菜に含まれるカロチノイド 


カロチノイド 


bioportal.jp

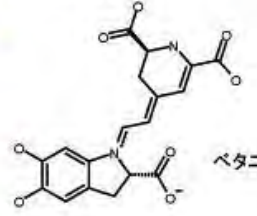
クロロフィル (葉緑素) 

クロロフィル a 

クロロフィルは植物の光合成に必要な色素

ベタレイン 

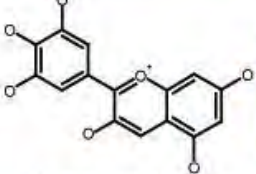
ベタレインは中心子目に分布 


ベタニジン 


フラボノイド

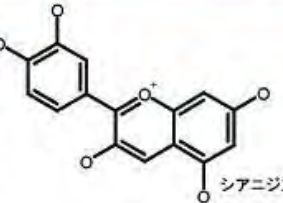
カテキン
フラボン
アントシアニン


デルフィニジン
シアニン
ペラルゴニン

デルフィニジン系アントシアニン 

ツユクサの青はアントシアニンとフラボン、マグネシウムの複合体 

アントシアニンは様々な配糖体が存在しバラなどの色の変化をかし出す 

シアニン系アントシアニン 

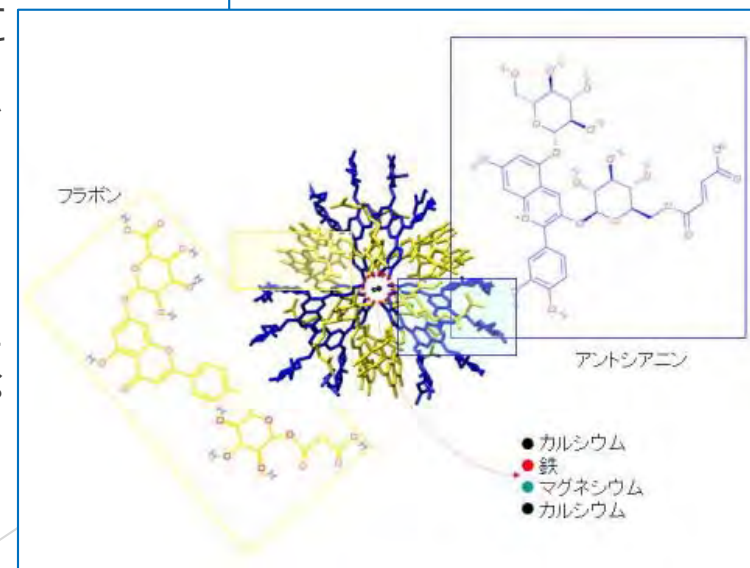
アサガオの色は液酸のpHで変化する 

青色着色料の化学(1)

植物から作った青色着色料(1)ツユクサ*

▶ 青花（ツユクサ） 縹色

- ▶ 縹（はなだ）もしくは縹色（花田色、はなだいろ）とは、明度が高い薄青色を指します。後漢時代の辞典によると「縹」は「漂」（薄青色）と同義であると書かれています。花色、月草色、千草色、露草色などの別名があり、これら全てがツユクサを表しています。(Wiki)
- ▶ ツユクサ(学名：Commelina communis) の青色色素はコンメリニンと呼ばれ、20世紀の初め頃から研究されました。1919年柴田らは金属にアントシアニンが配位した金属錯体が発色の原因であるという説を唱えました。1930年代になるとRobinsonらによって、フラボノイドなどの共存物質との分子間相互作用で、色の深化と安定化が起きるというコピグメント説が提唱されました。林らはコンメリニンを単離生成しMgを含む金属錯体であると発表しました。
- ▶ 最近の放射光を使った研究によってコンメリニンは低分子化合物が疎水性相互作用を中心として化学量論的に会合してできた新しいタイプの超分子であることが明らかになりました。



*中川敦史：ツユクサの青色色素コンメリニンの立体構造決定とその発色機構, 日本結晶学会誌 35,327(1993)

青色着色料の化学(1)

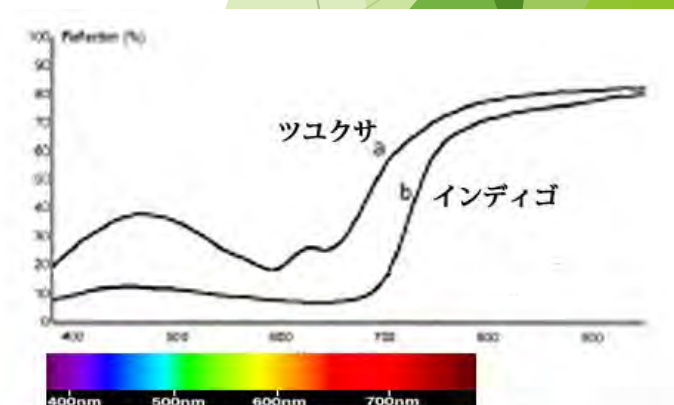
植物から作った青色着色料 藍色(1)

▶ 藍色 (あいいろ)

- ▶ アイの葉を発酵させて色素インディゴを水溶性とし、この溶液に糸などを浸した後空気にさらすと、酸化して藍色に発色します。この液に繰り返し浸すことによって濃くします。
- ▶ 日本の伝統的な色としては、藍のみで染めた色ではなく、藍に少量の黄の染料を加え、緑がからせたものを指します。藍のみで染めた色の伝統的な呼び名が縹色です。
- ▶ インディゴはツユクサに比べ反射率が低く暗い青色です。
- ▶ 現在では、インディゴを化学的に合成しています。



藍色



青色着色料の化学(1)

植物から作った青色着色料 藍色(2)

- ▶ インディゴの吸収帯のピークは610nmにあり、赤～緑が吸収されるので青く色づきます。
- ▶ この吸収帯はHN-C=C-NHに広がる π 性の分子軌道の電子が光を吸ってO=C-C=C-C=Oに広がる π^* 性の分子軌道へ励起されることで生じています。
- ▶ 溶媒の種類によってHOMO-LUMOギャップが変化します。
- ▶ 光照射で吸収強度が弱くなり褪色(色あせ)します。

インディゴの化学式

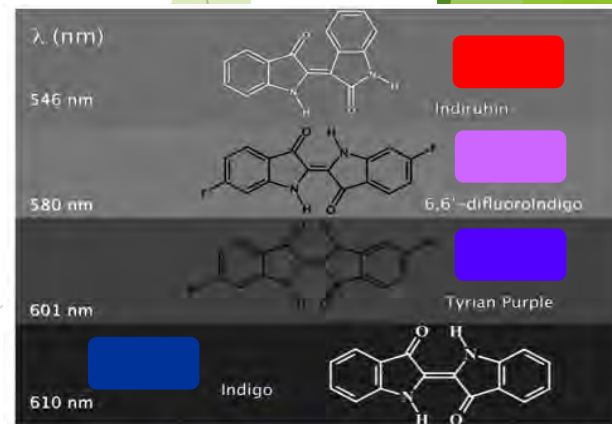
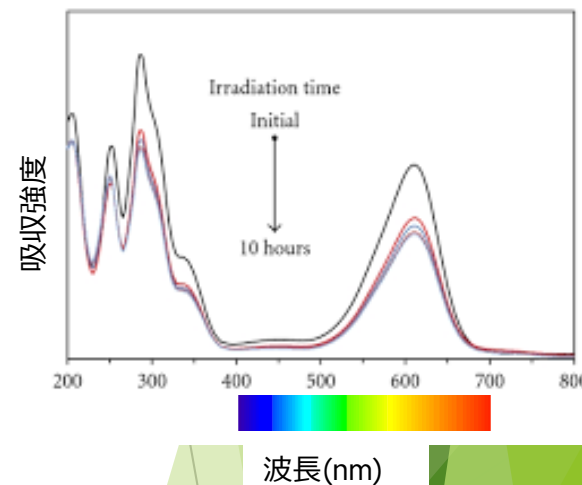
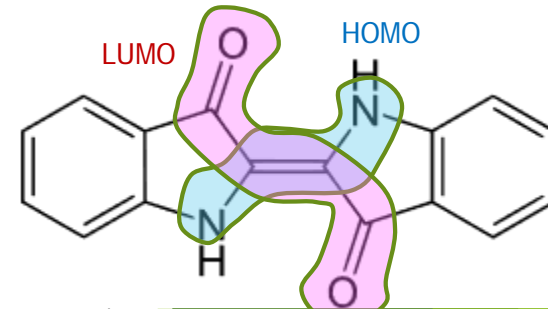


Fig. 3 The Change in colour of indigo derivatives by replacement in the 6,6' positions and to the structural isomer (Indirubin). Data is in DMF from ref. 33 and 34. The wavelength maxima shifts ~64 nm from indirubin to indigo. The color changes from red (indirubin in the top) to blue (indigo in the bottom) with the light purple (difluoroindigo) and deep (Tyrian) Purple in the middle.

青色着色料の化学(2)

鉱物から作った青色着色料(1)

▶ ウルトラマリンブルー

- ▶ 青金石（ラピスラズリ）から作られる顔料及びその絵具、もしくは、同様の組成をもつ合成顔料およびその絵具のうちで青色のもの。中東から欧州に海を越えて来たのでウルトラマリンと呼ばれました。
- ▶ 組成については、 $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S,Cl})_2$ とか $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4,\text{S,S}_2,\text{S}_3,\text{Cl,OH})_2$ 、 $(\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4})$ などの記述があります。
- ▶ ラピスラズリをウルトラマリンの顔料にするにはまず石を細かい砂状に砕き、解かしたワックス・油・松ヤニなどと混ぜます。できた塊をうすい灰汁の中でこねると粒子が容器の底に沈んでいき、最終的には青い粒子を含んだ透明な抽出物が完成するわけです*。

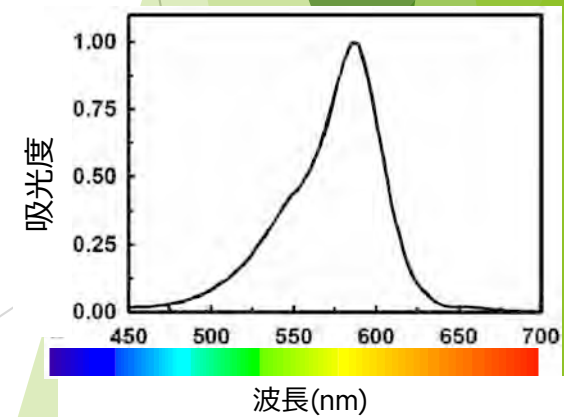
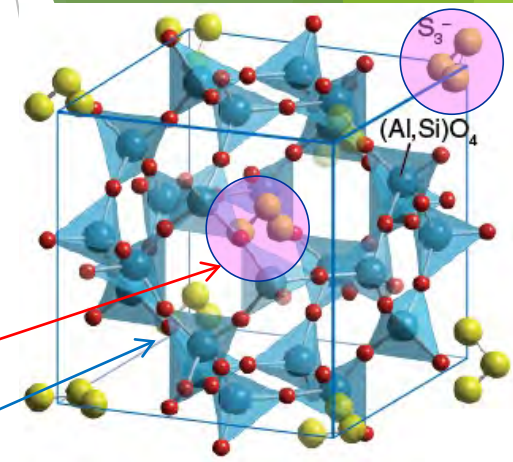


*<https://gigazine.net/news/20150610-world-costliest-color-ultramarine/>

青色着色料の化学(2)

ウルトラマリンの構造と着色の起源

- ▶ いくつかの鉱物では、その色を金属イオンを含まない分子軌道で説明できます。
- ▶ ラズライト (ラピスラズリ) $(\text{Na}, \text{Ca})_8(\text{AlSi})_{12}\text{O}_{24}(\text{S}_2, \text{SO}_4)$ の濃青色は、この最も顕著な例です。
- ▶ ウルトラマリン $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6(\text{S}_3)_2$ はソーダライト(方ソーダ石)のケージからできている。このケージは AlO_4 または SiO_4 の正四面体がつながったネットワークであり、 Na^+ と S_3^- を囲んでいます。
- ▶ この物質には、硫黄の分子群を含み、不対電子がありません。Cottonらは、 S_3^- 分子単位の分子軌道における励起で、この強い吸収がおきると説明しています*。



*F. Albert Cotton, Jane B. Harmon, and Richard M. Hedges: J. Am. Chem. Soc., 1976, 98 (6), pp 1417-1424

青色着色料の化学(3)

動物成分を使って合成されたプルシアンブルー*

- ▶ 1704年ごろベルリンの染料業者（もしくは染料屋と言われている）のディースバッハの同室にいたディッペルが、ディースバッハの作っていた赤いコチニールレーキ顔料合成の際に、不足した「アルカリ」を貸して渡し、硫酸鉄などと混合したところ、**予期せぬ鮮烈な濃青色を呈する顔料**ができたのです。
- ▶ ディッペルの貸したアルカリは不純なものでした。ディッペルは、**動物の組織**の乾留を行い、民間薬などを製造していたのです。動物の組織にはタンパク質をはじめ窒素を含む有機化合物、そして赤血球に由来する鉄分が含まれ、これをアルカリと共に強熱すると熱分解して**黄血塩**（フェロシアン化アルカリ）ができます。これが、同時に混合された**硫酸鉄**と反応し、**プルシアンブルー**ができたと考えられています。同じく青色色素の代表である藍が植物染料の代表なのとは好対照に、プルシアンブルーは動物成分の成れの果てだったのです。
- ▶ その後、シアン(CN)化合物であることがわかり、人工合成されるようになりました。



試験管中で生じたプルシアンブルーの沈殿。プルシアンブルーは、分散性の高いナノメートルサイズの固体で、大変濃い藍色である。色が非常に濃く、他の色を食ってしまう扱いづらい色でもある。

*結晶美術館 プルシアンブルー https://sites.google.com/site/fluordoublet/home/colors_and_light/prussian_blue

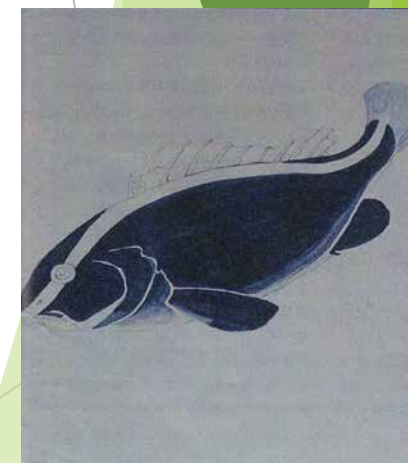
青色着色料の化学(3)

プルシアンブルーは1750年代に日本に来た

- ▶ プルシアンブルーは江戸末期に日本に来ました。歴史学者の石田千尋氏の調査によれば延享4年(1747年)に脇荷として持ち込まれたが、全量がオランダに返され、実際に日本に入ったのは宝暦2年(1752年)ということです。
- ▶ 平賀源内は「物類品隲」(1763)でこの青を紹介し、安永2年(1773)「西洋婦人図」に彩色し絵画に用いたのです。源内は「ベレインブラーウ」という名でこの西洋の青を紹介し、コバルト化合物だと考えていたようです。
- ▶ 最近の研究により、伊藤若冲による絵画「動植綵絵(どうしょくさいえ)」のうち「群魚図」(1766)のルリハタを描いた部分が、日本で最初に絵画に用いられたプルシアンブルーだということがわかりました*。
- ▶ 源内にせよ若冲到せよ、当時の貴重な顔料(1752-1760に輸入された量は1.3kg)を利用しての絵画です。そのうち、出島から多くのヨーロッパからの貿易品にプルシアンブルーが含まれるようになり、さらに中国生産のプルシアンブルー(チャイニーズブルー)が輸入されるようになると、浮世絵に多く用いられるようになりました。



平賀源内：西洋婦人図（神戸市美術館蔵）



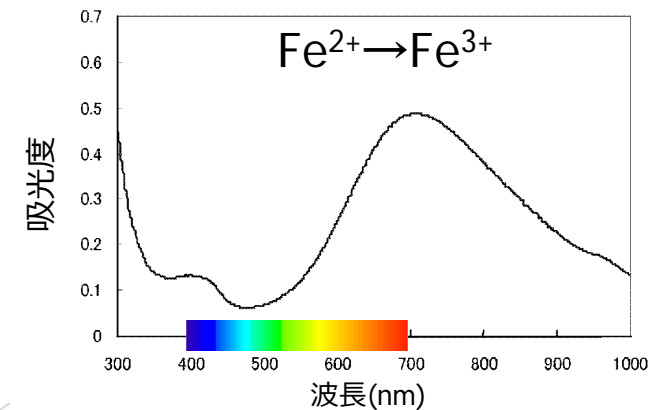
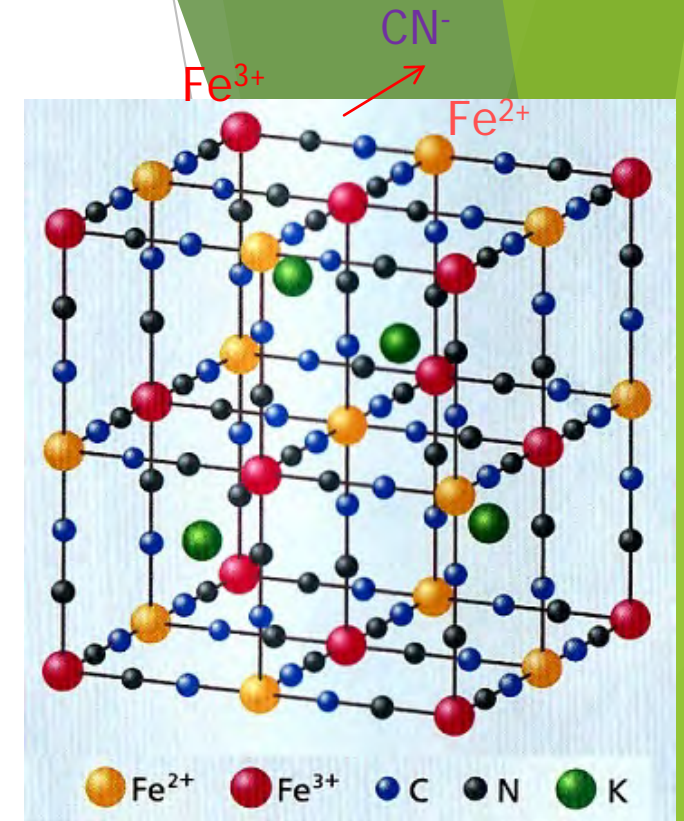
伊藤若冲：群魚図

*日経サイエンス2017年10月号pp55-61「若冲の青」を再現する

青色着色料の化学(3)

プルシアンブルーの化学

- ▶ プルシアンブルーは、鉄2価イオン Fe^{2+} と鉄3価イオン Fe^{3+} にシアニ化物イオン CN^- が挟まれた井桁状の格子を形作っています。この物質は水に溶けにくい無機高分子結晶です。鉄と錯イオンを形成しているため、一般のシアニ化合物とは挙動がまったく異なり、毒性はありません。
- ▶ このように酸化度が違う金属が混在している結晶では、電子はその金属に集まります。かつ、電子は Fe^{2+} と Fe^{3+} を間を容易に移動できます。移動するときに波長700nm付近にピークを持つ強い光の吸収が起き、普通の物質より鮮やかな色になります。プルシアン・ブルーの場合は橙色が吸収されて青く見えます。この青は非常に"強い青"です。
- ▶ プルシアンブルーは、着色力、隠蔽力共に極端に大きく、他の顔料とは桁違いに強い色です。耐光性に優れ、化学的にも安定です。酸には強く、アルカリとはゆっくりと反応します。



青色着色料の化学(3)

版画色材としてのプルシアンブルー*

- ▶ 浮世絵の制作における摺の工程では、膠水（にかわすい）と明礬（みょうばん）の混合液で礬水引き（どうさびき）をしてにじみ止めした1枚の和紙に主版を用いて文字や輪郭線を摺り、これに複数の色版を用いて構図の各所に色を摺り込みます。
- ▶ 色摺は色版に姫糊（米を煮た糊）を置き、それに色材を加えてブラシで広げ、その上に文字や輪郭線を主版で摺った和紙を裏返して位置を合わせ、その背をバレンで擦って圧力を加え、色料を和紙にしみこませ着色します。
- ▶ 和紙には、楮（こうぞ）を原料にした奉書（ほうしょ）という和紙が江戸時代から使われています。繊維が長く強靱で破れにくいからです。
- ▶ 繊維と繊維の絡み合う間にある空孔に顔料が入り込んで色が定着します。プルシアンブルーはナノサイズの微粒子となって水に良く分散しこの空孔に入り込みます。粒子が凝集すると濃青色、広く分散すると淡青色となります。
- ▶ この性質が浮世絵の「ぼかし摺」に向いており、北斎ブルー・広重ブルーをもたらしたのです。

*下山 進、下山 裕子：浮世絵の色材研究—浮世絵非破壊分析法の開発研究と浮世絵研究者との出会い—；文化財情報学研究（吉備国際大学・文化財総合研究センター）（14）63-74 2017年3月



アダチ版画スタッフブログによる

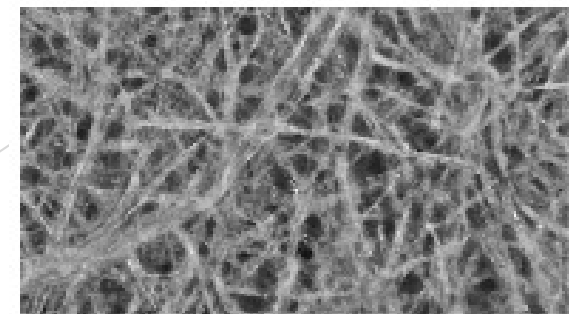


Fig. 10 和紙（楮紙）の顕微鏡写真

青色着色料の化学(4)

葛飾北斎弟子の画材からアラビアゴム*

- ▶ アラビアゴムは、北アフリカ産のアラビアゴムノキの樹液からできる天然樹脂。水によく溶け、水彩画の固着材などに使われます。昨年11月、北斎の弟子で小布施村（現小布施町）の豪農、平松葛斎（1792～1868年）の絵の具箱から、山内章さん(桃山学院大客員教授、文化財修復学)が黒褐色の固形物を回収。大阪産業技術研究所の分析でアラビアゴムと判明しました。
- ▶ 北斎が絵の描き方などを説いた「画本彩色通」でも画材として紹介され、江戸中期に秋田地方で生まれた洋風の絵画「秋田蘭画」にもアラビアゴムが使われたそうです。
- ▶ 山内さんが青い顔料の「ベロ藍」に、膠とアラビアゴムをそれぞれ溶いて描き比べたところ、アラビアゴムでは「濃い紺色から薄い水色まで美しい青」を表現できましたが、膠では「やや褐色に濁った紺色」だったということです。
- ▶ 北斎が制作に携わったとされるライデン国立民族学博物館（オランダ）所蔵の「花見」や「端午の節句」には透明感のある青色が描かれており、山内さんらは、アラビアゴムを使った可能性があるとしています。



平松葛斎の絵の具箱から見つかった黒や褐色のアラビアゴム=17日、小布施町の高井鴻山記念館

*信濃毎日新聞2018.4.18

第2部おわりに

- ▶ 第2部では、はじめに青色染料・顔料について歴史を振り返りました。
- ▶ 最初はツユクサの花から得た縹（はなだ）が使われ、その後、より堅牢なアイが用いられました。江戸末期になるとベロ藍（プルシアンブルー）が西洋から導入され、浮世絵の青の主流になりました。
- ▶ これらの色材は構造も発色の仕組みも異なることがわかりました。
- ▶ 北斎の大波には、材料科学による分析の結果、文字・輪郭線には植物由来の色材である「藍」（インディゴ）が使われ、波の色のグラデーションにはベロ藍（プルシアンブルー）が用いられていたことがわかりました。
- ▶ またベロ藍の発色を良くするために、膠に代えてアラビアゴムが用いられたのではないかともいわれていることを知りました。
- ▶ 浮世絵版画の見方が広がれば幸いです。



第3部

材料科学から読み解く ゴッホのひまわり



私とゴッホ



- ▶ 私のゴッホの絵との出会いは、中1の時（昭和29年）に大阪市立美術館で観たゴッホ（複製画）展でした。
- ▶ 「夜のカフェテラス」の青と黄色のコントラストは今も脳裏に焼き付いています。
- ▶ その後、アーネムのクレーラー・ミューラー美術館でゴッホの本物の絵をじっくり見る機会があり、子どもの時に受けた印象がさらに補強されました。
- ▶ ゴッホは妹に宛てた手紙でこう書いています。

「私はいま描いている作品『夜のカフェテラス』にただ夢中だ。...この夜の絵には黒は使われていない。特別なことをせずとも、美しい青やスミレ色・緑が、周囲の場所をシトロングリーンと薄い黄色、黄緑色へと彩っている。夜のライトスポットを描くことは、非常に楽しい時間だ...」

ゴッホは黄色を愛した



- ▶ 弟テオに当てた手紙にこう書いています。
「この太陽、この光、どういえば良いのか、
良い言葉が見つからない。ただ黄色、薄い
硫黄の黄色、薄い金色のレモンという他は
ない。この黄色が実に素晴らしい。
ああ、テオ！君がいつの日か南フランスの
太陽を見て、僕と同じように感じてくれれ
ば良いと思う。」

(アルル 書翰No522)



色の対比を研究したパリ時代

- ▶ パリ時代(1886-1887)ゴッホはしばしば花の静物画を色彩の研究のために描きました。
- ▶ 1886年友人に宛てた手紙でこう書いています
「僕は単純に花を描くことで、色の研究をしている。・・・青とオレンジの対比、赤と緑、黄色と紫色；野蛮な極端を調和させ、壊れていてなお中立的な色彩を探索している。」
- ▶ 「夜のカフェテラス」の青と黄色の対比もこの研究を通じて得た調和なのでしょう。

August - October 1887



アトリエをひまわりで飾り立てたい

- ▶ 「僕は、自分のアトリエを、半ダースもの「ヒマワリ」で、飾り立てようとおもっている。クロームイエローの生の色と、分離した色とで、いろんな背景をきわだたしてやろう、と、そんなことを考えているのだ。」
- ▶ それから、ブルーの背景で。白みがかかったマラカイトグリーンからローヤルブルーの背景にいたるまで、さまざまにきわだたせてみたいのだ。そうして、オレンジレッドを塗った薄い木の額縁を付けようと思っているのだ。」
- ▶ アルル 1888.8 ベルナールへの書翰 (B15)

ゴッホの絵画手法(1)

ゴッホのパレット



<http://www.vangoghreproductions.com/art-techniques/palette.html>

時代とともに変遷したゴッホのパレット

初期(1880頃)



オランダ風パレット
- 暗い色 -



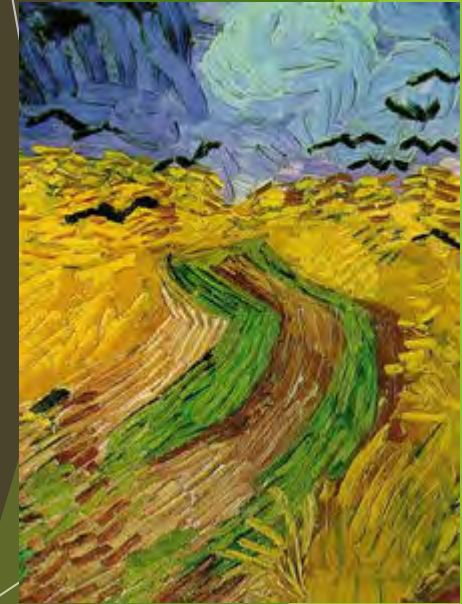
パリ時代
- 明るい色 -



アルル時代(1888)
ゴーギャンとともに



最後の作品



ゴッホの使った黄色

Yellows and oranges



ネーブルスイエロー
アンチモン酸鉛 $\text{Pb}_3[\text{SbO}_4]_2, (\text{PbSbO}_2)_2$

鉛含有



亜鉛黄
クロム酸亜鉛 ZnCrO_4

6価クロム
含有



クロムイエロー (黄鉛)
クロム酸鉛 PbCrO_4

鉛・6価クロム
含有



バンダイクブラウン
植物質の分解物 (腐食質) ・フミン酸 ・ 豆炭、褐炭に近い土性物質
から作る褐色の有機天然土性顔料

不安定



ゴッホの使った赤

Reds

染料系：不安定

レッドレーキ

ラックカイガラムシから抽出したラック酸 $C_{20}H_{14}O_{11}$ のレーキ化顔料

バーミリオン

硫化水銀 $HgSS$

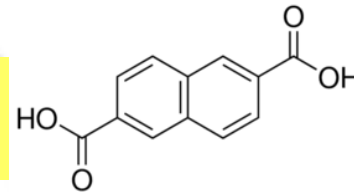
水銀含有

カーマイン (コチニール)

サボテンにつくカイガラムシから抽出したコチニール酸 $C_{22}H_{20}O_{13}$ をレーキ化

マダーレーキ

茜から抽出したアリザニン $C_{12}H_8O_4$ のレーキ化顔料



ゴッホの使った青

耐久性のある、堅牢な絵具

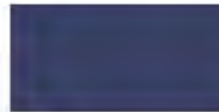


Blues



コバルトブルー
アルミン酸コバルト $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$

粒子が非常に細かい、
光に弱い



プルシャンブルー（紺青）
フェロシアン化鉄カリウム $\text{K}_3\text{Fe}_3[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]_3$

遊離硫黄成分あり
混色注意



ウルトラマリンプルー（群青）
珪酸アルミニウムソーダ $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{12} \cdot \text{NaS}$

化学的に安定、
不変色



セルリアンブルー
錫酸コバルト酸化マグネシウム複合体 $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2 \cdot m\text{MgO}$

ゴッホの使った緑と白

Cr³⁺は安定
無毒

Greens



ビリジアン 水和酸化クロム $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

エメラルドグリーン (緑青)
アセト亜砒酸銅 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$

毒性強い

Blacks and Whites



印象派は黒を使わなかった
白はジンクホワイト (酸化亜鉛) とシルバーホワイト (炭酸鉛)

VERONESE
GREEN



ゴッホの絵画手法(2)

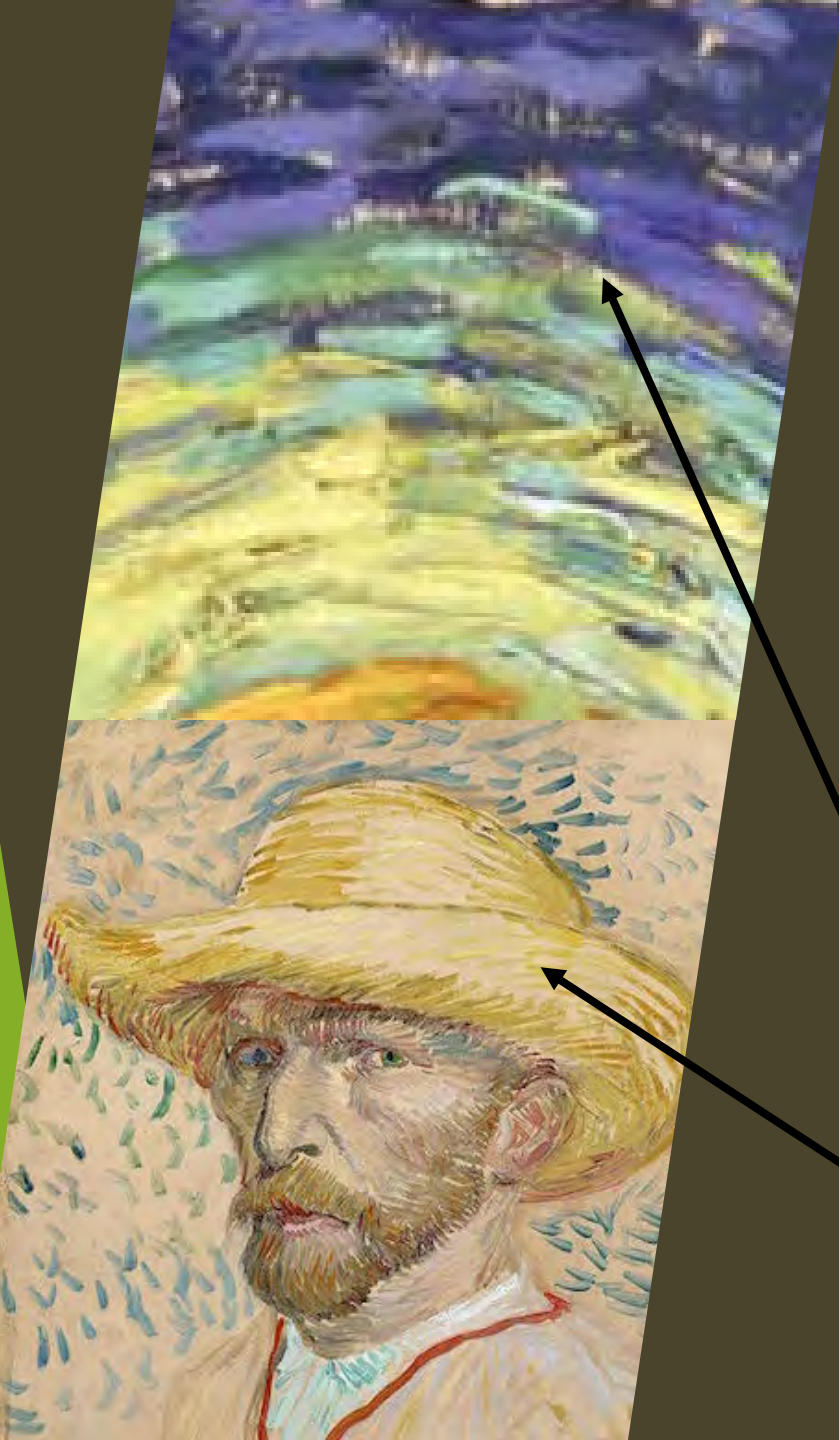
ゴッホのキャンバスとコンポジション



<http://www.vangoghreproductions.com/art-techniques/van-gogh-art-techniques.html>

キャンバス・カートン

- ▶ ゴッホは、機械で繊細に織られた標準的なリネンを好みました。
- ▶ キャンバスフィラーとしては、鉛白（シルバーホワイト PbCO_3 ）、チョーク(CaCO_3 , CaSO_4)および硫酸バリウム(BaSO_4)を使っていました。
- ▶ 下塗りをせず、地色を活かすことで効果を出すことも行っていました。
- ▶ ゴッホは値段が安く持ち運びやすいカートンを練習用に使いました。1887年の「麦わら帽子の自画像」の変色は、カートンを使ったことによるとされています。



油絵の下書き

- ▶ ゴッホは長らく、コンポジションのための下書きに木炭を使っていました。
- ▶ アルルに来た1888年の9月、初めて伝統的手法を放棄する決断をしました。「木炭の下書きは無駄だ！勇気を出して絵具の色で下書きをしよう、その方がいい絵が描ける」
- ▶ 下書きの際にはフレームを使ったとされています。



ゴッホの作品の変色に科学の目

<https://www.vangoghmuseum.nl/en/knowledge-and-research/research-projects/revigo>

REVIGOプロジェクト(ゴッホ美術館)が明らかにしたゴッホの絵画の元の姿

- ▶ 微小な試料を蛍光X線解析装置などを使って、絵具の成分を同定し、ハイパースペクトラルカメラを使って表面を撮影しました。そのデータと古い文献にあるレシピに基づいて実際に絵具を再現しました。
- ▶ この絵具を試験片に塗布して、ゴッホの使った色がどのように塗り重ねられているかを調査しました。
- ▶ 各画素において色の混合比がデジタル復元されました。



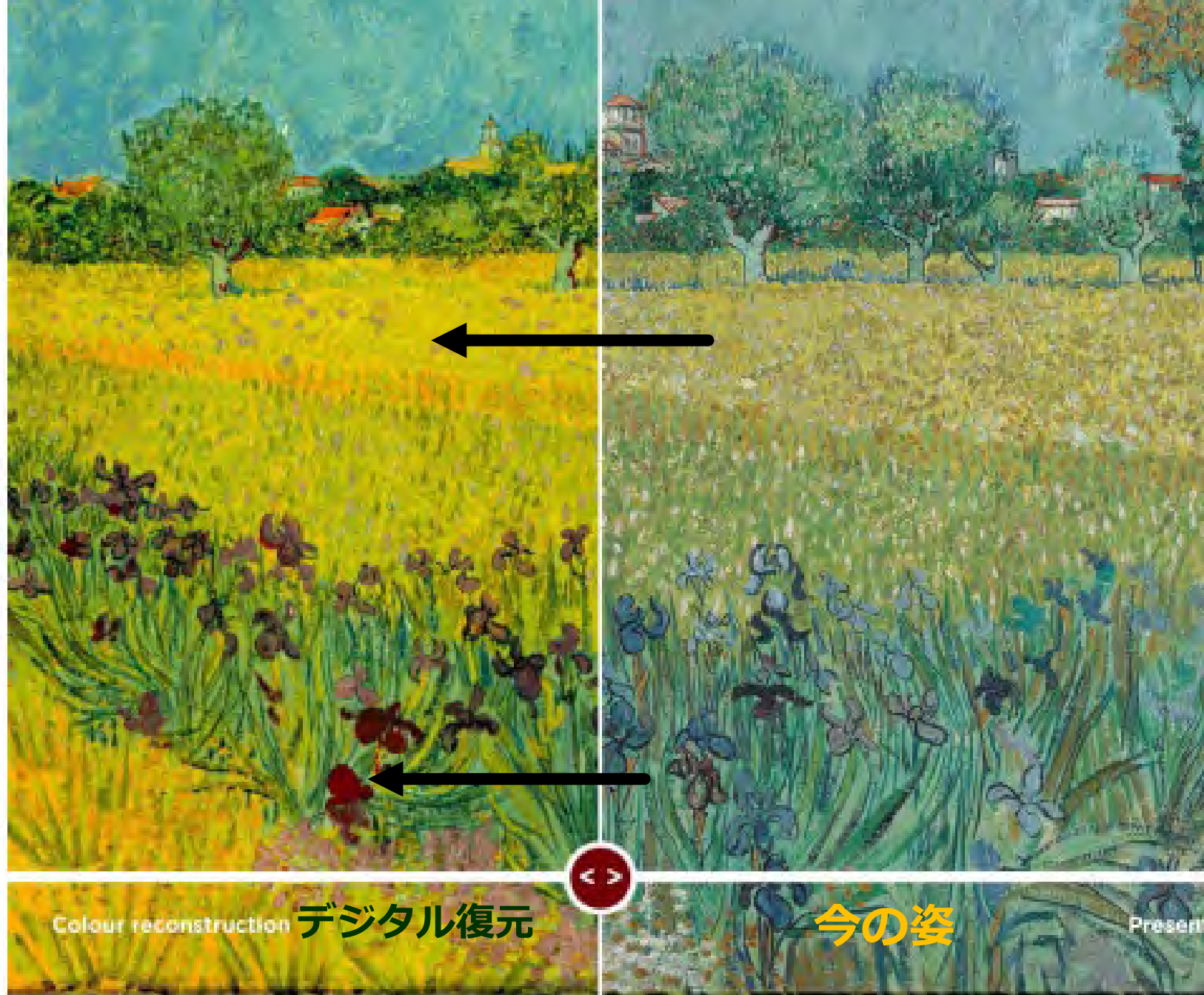
参考画像

蛍光X線解析装置
(分子科学研究所)



科学が解明した ゴッホのイリス畑の 元の姿

- ▶ ゴッホはエミールに宛てた手紙(622)で次のように書いています。
町は無数のキンポウゲで飾られた広大な草原に囲まれています—黄色い海です。これらの牧草地の前景は紫色のアイリスでいっぱいの境界線によって区切られています
- ▶ 作品の今の姿は、とても黄色い海とは言えませんし、アイリスも紫色ではありません。ゴッホは、花に後から非常に薄くレッドレーキを塗り重ねています。白い点々はもとはピンクであったことも明らかになりました。
- ▶ 褪色したり変色したりした色をデジタル復元すると、右の絵は左のように鮮明になりました。
- ▶ キンポウゲのクロムイエロー、アイリスの花に薄く塗り重ねた赤は完全に褪色していたのです。



Digital reconstruction of 'Field with Irises near Arles'

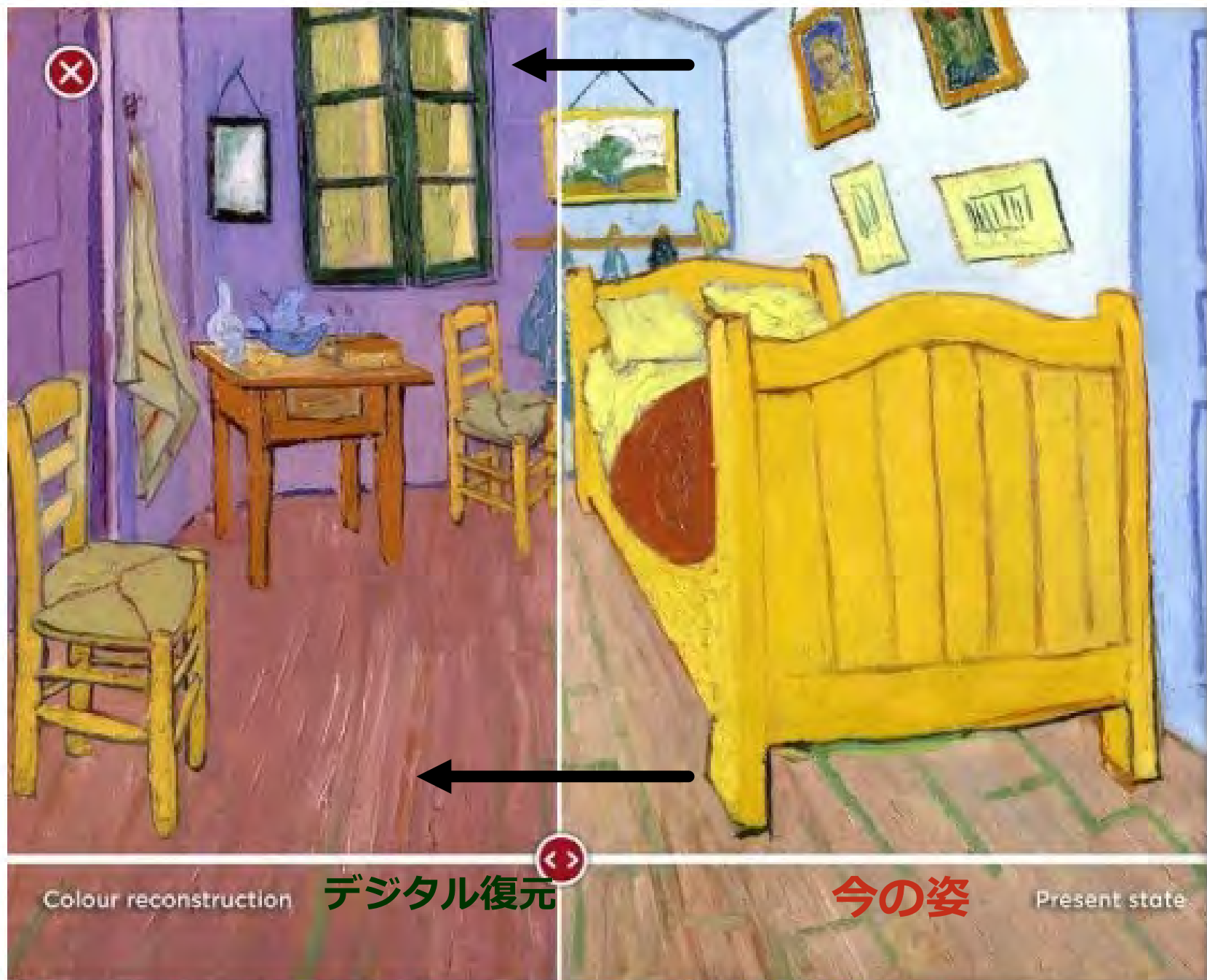
科学で復元した ゴッホの寝室の もとの色

▶ ゴッホはアルルの寝室についてこう書いています。(書翰554)

「壁は、淡いヴァイオレット。床は、赤のタイル。ベッドおよび椅子の木の色は、新鮮なバターのもつ黄色。シーツと枕とは緑がかったレモン色。ベッドの上掛けは緋色。窓は緑。化粧台はオレンジ色。水鉢は青。ドアはライラックの色。それで全部だ。」

しかし、今見る作品の壁は空色、床は薄い黄土色です。

デジタル復元すると寝室の床はピンクで、壁は紫がかっていて、書翰の通りであるとわかります。



Colour reconstruction

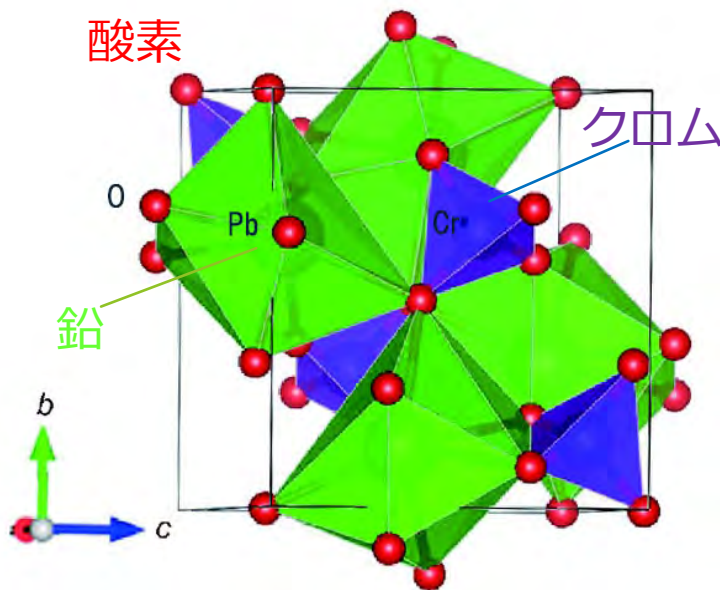
デジタル復元

今の姿

Present state

Colour reconstruction of 'The Bedroom' from the 'Touch Van Gogh' app.

クロムイエロー PbCrO_4



- ▶ 結晶は単斜晶系で、ナノロッド状に成長します。
- ▶ 2.12eV(580nm)付近にバンドギャップをもつ半導体です。酸化物イオンの2p軌道からなる価電子帯から、クロム3d-鉛6s混成軌道からなる伝導帯への**間接遷移**が吸収端を作ります。
- ▶ この吸収端が580nmより短波長の光を吸収するため透過光は**黄色**になっています。

Zhang et.al., Science China Mater. Mar. 15, 2018による

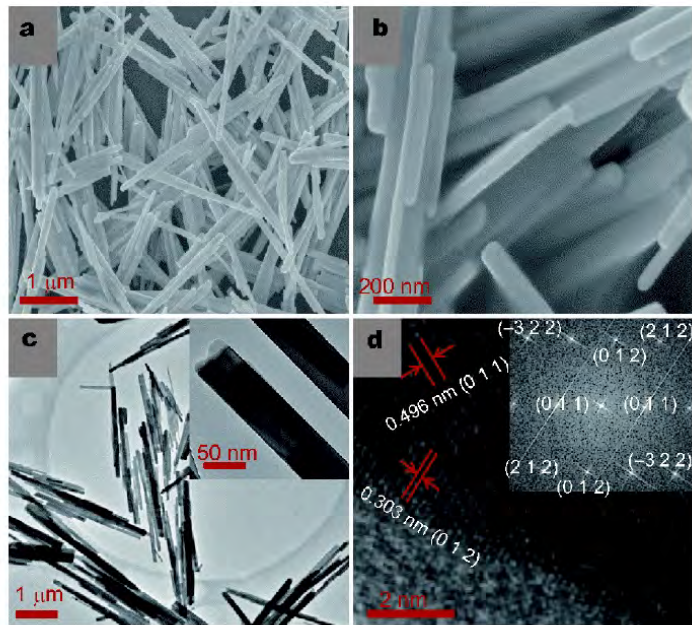
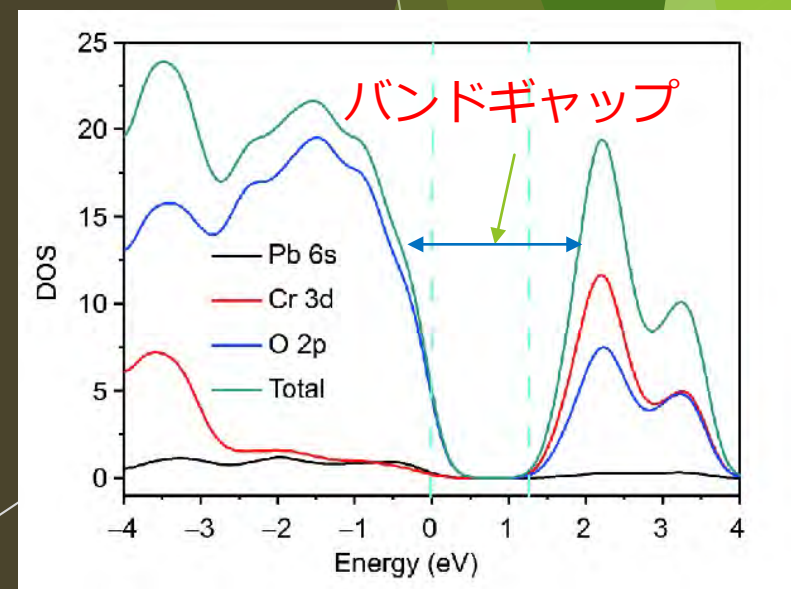
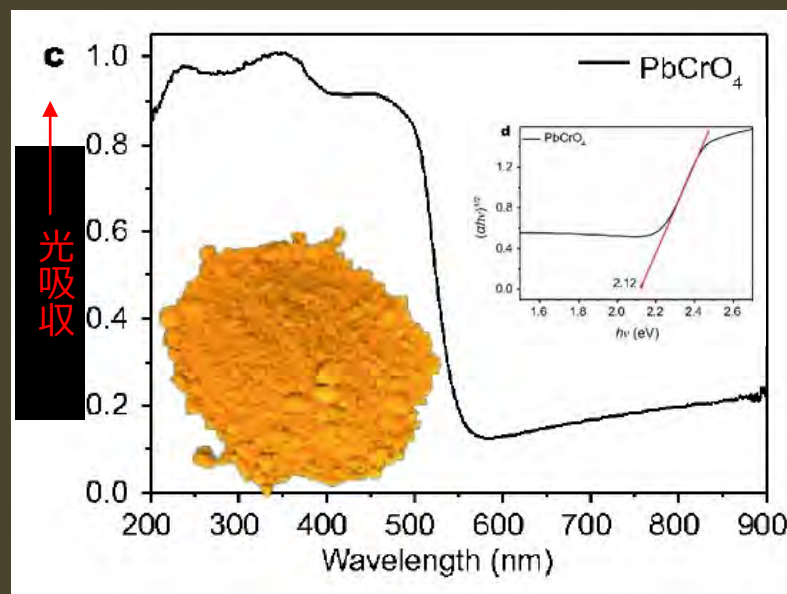
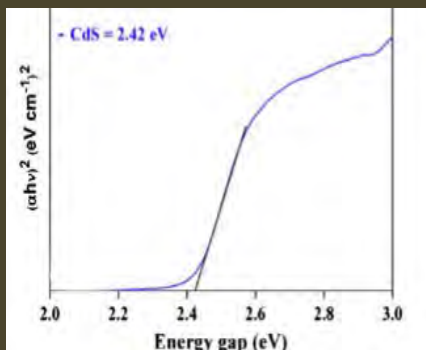
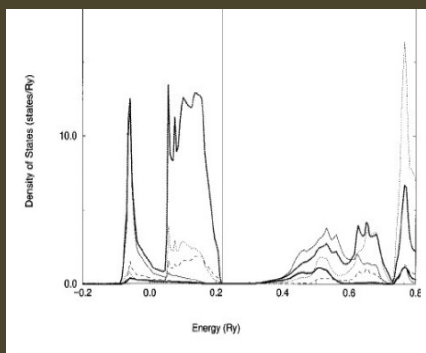
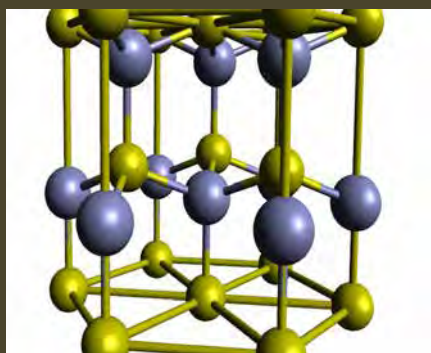


Figure 3 The FE-SEM images (a, b), low-resolution TEM image (c) and HR-TEM image (d) of the PbCrO_4 nanorods.



カドミウムイエロー (CdS)も変色する

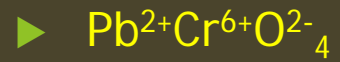


- ▶ 結晶は六方晶系で、ウルツ鉱構造です。
- ▶ 2.42eV(512nm)付近にバンドギャップをもつ半導体です。硫化物イオンの3p軌道からなる価電子帯から、カドミウム3s軌道からなる伝導帯への**直接遷移**が吸収端を作ります。
- ▶ 512nmの吸収端より短波長を強く吸収するので透過光は**強い黄色**になっています。
- ▶ 比較的堅牢ですが、右図の「青い花瓶の花」のカドミウムイエローが灰色っぽく変色、かつひび割れをおこした原因は、表面に塗布されたニスとの反応でシュウ酸カドミウム C_2CdO_4 ができたためと報告されています。

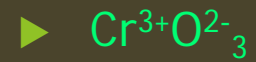


同じクロムでも 6価と3価で色が違う

▶ 6価クロム クロムイエロー



▶ 3価クロム クロムオキサイド

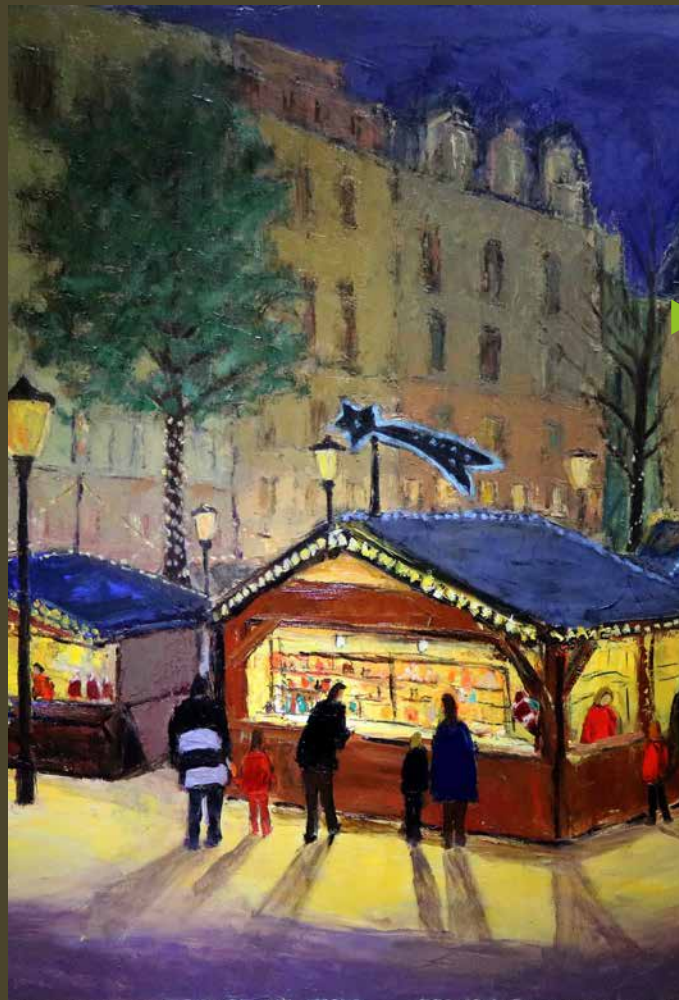


第3部のまとめ

ゴッホの色彩について

- ▶ 鮮やかな色を混色せずそのまま画面に塗り付ける
- ▶ 強い色の対比を用いることによって、自分の感動・印象を表現する
- ▶ 補色を上手に使う
(夜のカフェテラス)
- ▶ シンボルとしての色を使う (太陽の黄色)
- ▶ クロムイエローなどは変色しやすい
- ▶ 染料系をレーキ化した顔料を薄く塗布したものは、褪色しやすい
- ▶ 保存のためにニスを塗ると絵具と反応して変色・剥離の原因になる

私の作品の中のゴッホ



日府展63回展に出品した「夕闇のカフェテラス」および今回66回日府展に出品した「クリスマスマーケット（ルクセンブルグ）」に用いた黄色は、私が無意識のうちにゴッホの影響を受けていたことを示しています。

第66回

2019

日展展

名古屋展

日本画・水墨画・洋画
彫塑・工芸・写真

会場 愛知県美術館ギャラリー
(愛知芸術文化センター8階)

会期 6月12日(水)～16日(日)

午前10時～午後5時30分(14日(金)7時30分迄)

共催 中日新聞社、東海テレビ放送、東海ラジオ放送

後援 文化庁、愛知県、岐阜県、名古屋市、

愛知県・岐阜県・名古屋市各教育委員会

入場無料



クリスマスマーケット
(ルクセンブルグ)
油彩100号
佐藤勝昭