



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、2022まで個展18回

#### 自己紹介

- 私は物質材料科学の専門家であると同時に、 公募展(日府展)で審査員を務める洋画家で す。
- ▶ 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。
- ▶ 絵具の科学からスタートして、ゴッホの絵画・北斎の版画を物質科学の視点で読み解きます。









#### 第12回物質デバイス領域共同研究拠点報告会 2024.5.22 東京工業大学 大岡山キャンパス 西9号館 ディジタル多目的ホール

総合司会 西山伸宏



開会挨拶 山口猛央



開催校挨拶 渡辺治



拠点本部長(代) 関谷



特別講演① 一木隆範



招待講演① 近松彰



招待講演② 本橋輝綺



招待講演③ 大林龍胆



招待講演④ 山路稔



招待講演⑤ 細見拓郎



特別講演② 東幸仁



特別講演③ 影近弘之



外部委員講評①清水敏美



外部委員講評②太田弘道



閉会挨拶 福山博之





71回日府展 東京都美術館で開催中 (5/19-27)

### CONTENTS

#### 色を科学する

- ▶ ヒトの目が色を感じる仕組み
- 知っていますか絵の具のふしぎ
- ▶ 知っていますか水彩と油絵の発色の違い
- ▶ 知っていますか水彩と油絵の乾き方のちがい
- ▶ 絵描きは科学者?

#### 物質科学で読み解くゴッホの色

- ▶ ゴッホは黄色を愛した
- ▶ ゴッホの絵画手法(1)ゴッホのパレット
- ▶ ゴッホの絵画手法(2)キャンバスとパレット
- ▶ ゴッホの作品の変色に科学の目
- ▶ ゴッホの色彩についての学び

#### 物質科学で読み解く北斎ブルー

- > 浮世絵版画の青の色材
- 浮世絵に使用された青の変遷
- ▶ 植物から作った青色
- ▶ 鉱物から作った青色
- ▶ 動物成分を使って合成されたプルシアンブルー
- ▶ 版画色材としてのプルシアンブルー

色を科学する



#### ヒトの目が色を感じる仕組み

▶ 網膜には、錐体と桿体という2種類の視細胞があります。錐体は主に網膜の中心部に分布し,空間分解能が高く,赤・青・緑の色情報を処理することができます。これに対して,棹体は網膜の周辺部に分布し,光の強さに対する感度が高い細胞です。

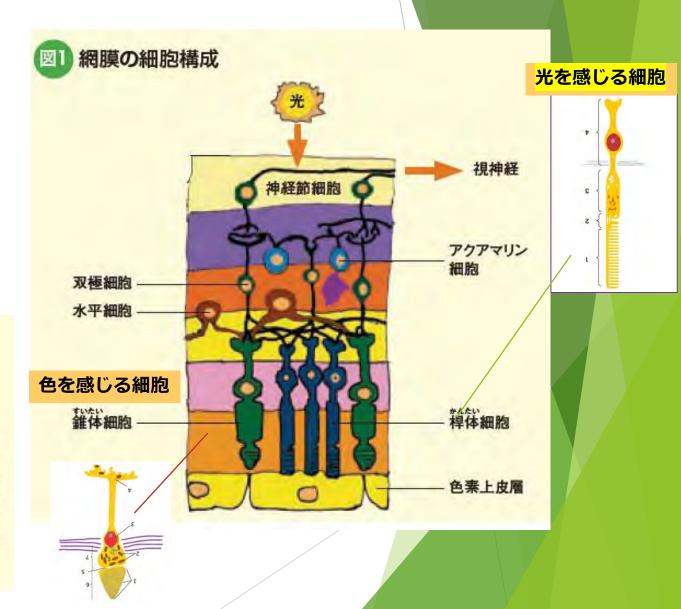
650

# 図2 3つの錐体の分光感度曲線 相対感度

波長

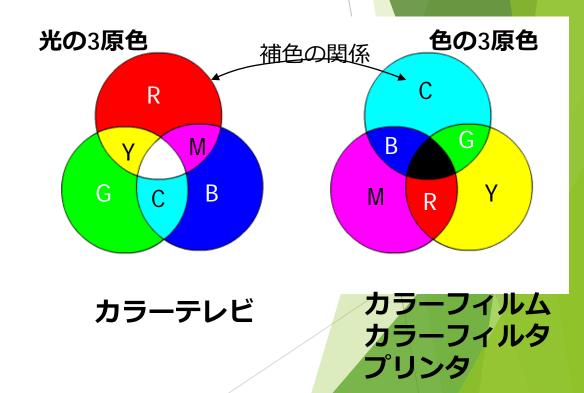
460 490 500 530

3錐体は、ギリシャ文字の ベータ ( $\beta$ )、ガンマ ( $\gamma$ )、 ロー ( $\rho$ ) 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



#### 光の3原色・色の3原色

- ▶ 光の3原色は赤(R)・緑(G)・青(B)です。各色の強さを変えて混ぜ合わせるといろいるな色の光になるので、加法混色と呼ばれます。赤・緑・青の光を同じ強さで混ぜ合わせると白い光になります。カラーテレビでは光の3原色を使います。
- ▶ 一方,カラープリンタのカラーインクは色の3原色を用いています。マゼンタ (M)・黄(Y)・シアン(C)の3色で,光の3原色の補色です。同じ割合で混ぜると黒になるので減法混色と呼ばれます。



# 知っていますか絵の具のふしぎ

絵の具の科学



#### 絵の具の構成

#### 発色材

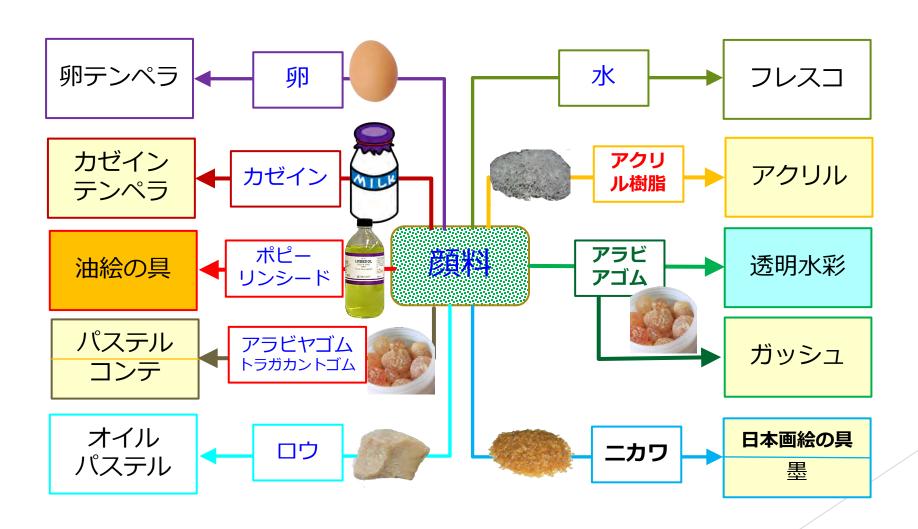
- ▶ 着色剤 (顔料)
  - ▶無機顔料
    - > 天然無機顔料
    - ▶合成無機顔料
  - ▶有機顔料
    - ▶アゾ顔料
    - ▶多環顔料
  - トレーキ顔料
    - ▶染料と金属を結合

#### 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

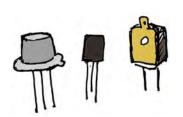


### 固着材から見た絵の具の分類

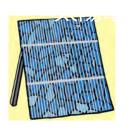


# 知っていますか?選択吸収の例カドミウムイエロー

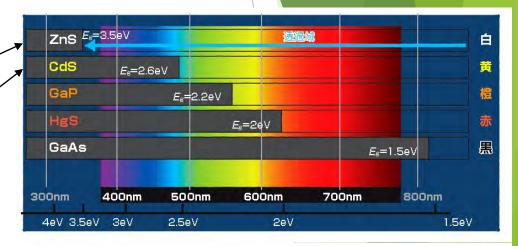






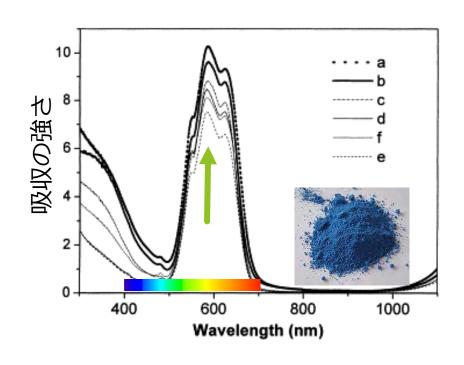


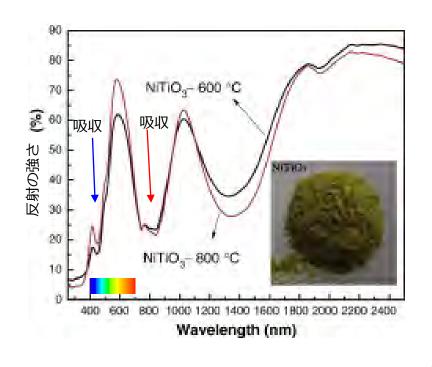
- ▶ 半導体には。ある波長より短い光を強く吸収する性質があります。このため半導体の色は吸収された色の補色です。
  - ▶ 硫化亜鉛(ZnS)のバンドギャップは3.5eVなので、光学 吸収端の波長354nmより短い光が吸収されそれより長い 波長は全部透過します。このため、可視光のすべての波 長が透過するので無色透明で、粉末は白です。
  - ▶ 硫化カドミウム(CdS)ではEg = 2.6eVに相当する波長 477nmより短波長の紫と青が吸収され、赤から緑の波長 が透過するので黄色です。



化学式	鉱物名	絵の具名	バンドギャップ (eV)	色
С	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 <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub>	_	カドミウム オレンジ	2.3	橙
HgS	辰砂	バーミリオン	2	赤
HgS Si PdS	黒辰砂 — 方鉛鉱		1.6 1.1 0.4	黒 黒 黒

# 知っていますか?選択吸収の例 コバルトブルー、レモンイエローは 遷移金属イオンの色





コバルトブルー:  $CoAI_2O_4$  コバルトイオンの配位子場遷移の吸収が 赤〜緑に存在

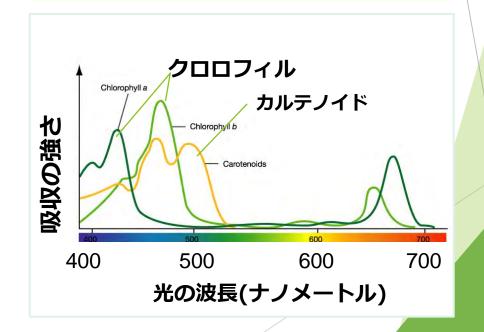
レモンイエロー:チタン酸ニッケル ニッケルイオンの配位子場吸収 が近赤外と青に存在

# 知っていますか?選択吸収の例葉っぱの色



- 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。

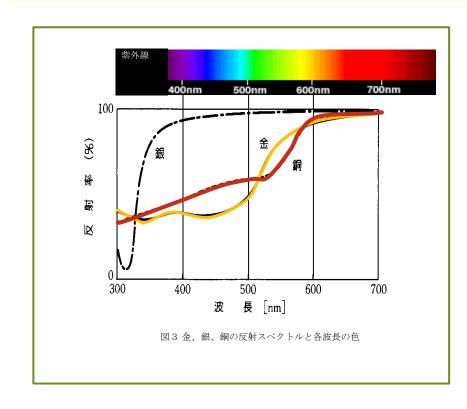


# 知っていますか?選択反射の例 貴金属の色

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。



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。





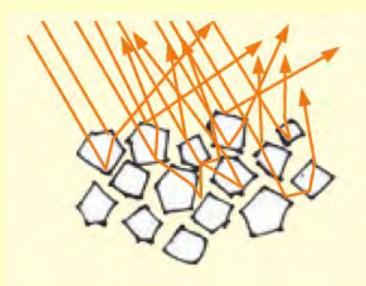
金は、黄緑より長波長で高い反射率をもち、緑付近で急落します。青から紫にかけての反射率は40%程度に下がっており、この結果、目には黄色に見え反射率が高いので映り込みがあり、複雑な色に見えるのです。



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 一部が目に届きます。
- このため白く見えるのです。



#### 染料と顔料は何が違う?

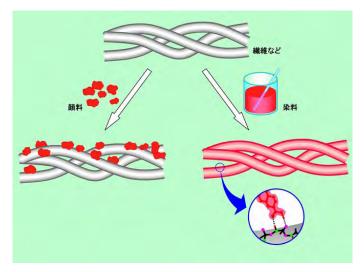
#### 顔料

- ▶ 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

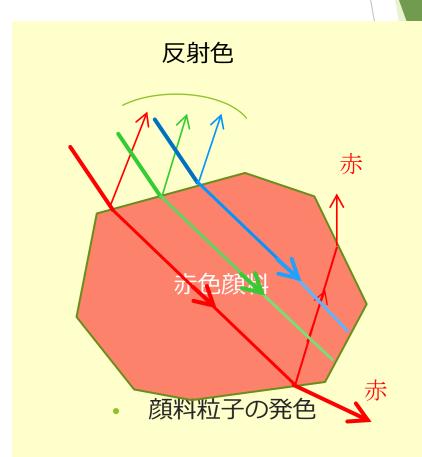






# 顔料粒子の色は 透過色と反射・散乱色の混色

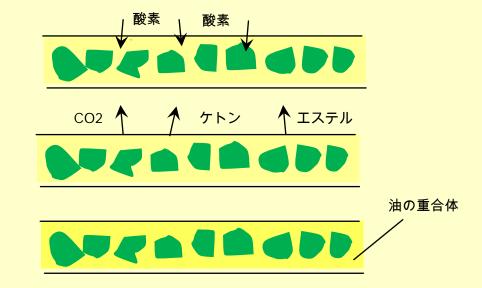
- 顔料粒子は、単体では、特定の色の光を吸収、反射、散乱して、目に色として感じさせます。
- 実際には、この粒子を画面に 定着させるための「固着成 分」が加えられており、これ によって発色が変化します。

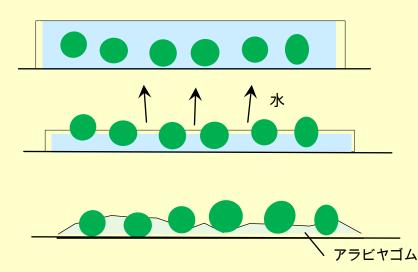




#### 知っていますか 油絵と水彩の乾き方のちがい

- 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。

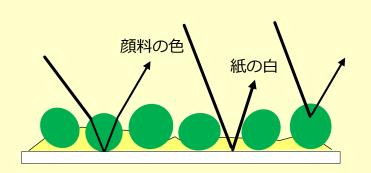




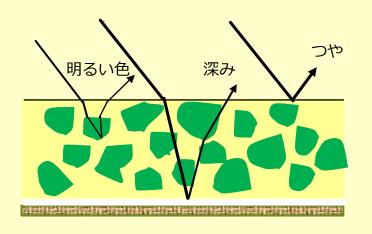


#### 知っていますか 水彩と油絵の発色のちがい

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。

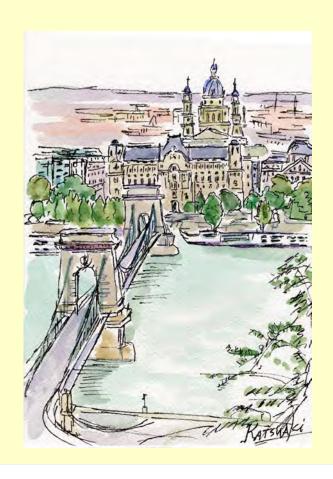


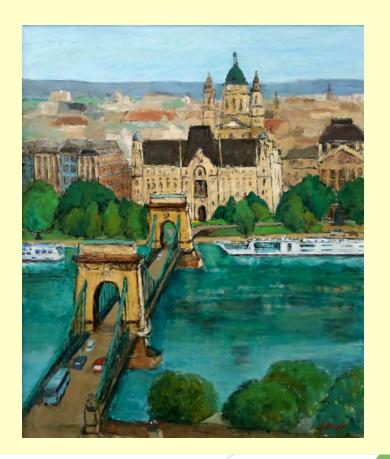
油絵 乾性油が固化した後も、 顔料粒子は重合した油 の中に分散しています。



#### 水彩と油彩

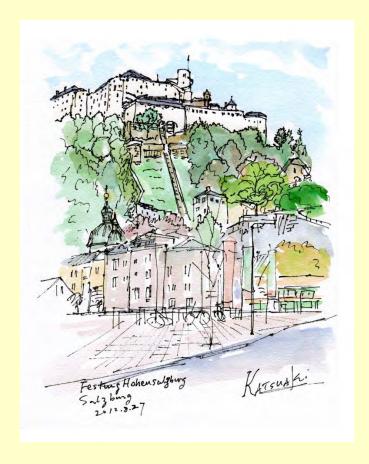
水彩画の透明感は、顔料からの 反射光に加え紙からの反射光が 加わっていることによるのです。 油絵の重厚感・存在感は、顔料が乾性油に分散された状態が保たれていることによって、光の径路が複雑になっていることによるのです。



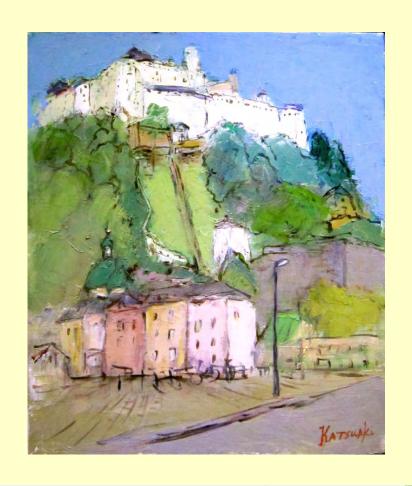


# 水彩と油彩

#### 水彩では塗り残しが効果的

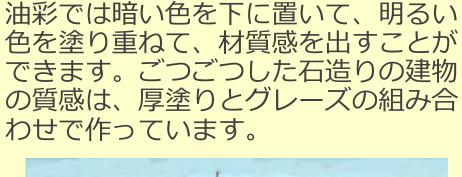


#### 油彩ではホワイトがポイント



#### 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 陰の部分を表現しますが、材質感 を出すのはむずかしいです。



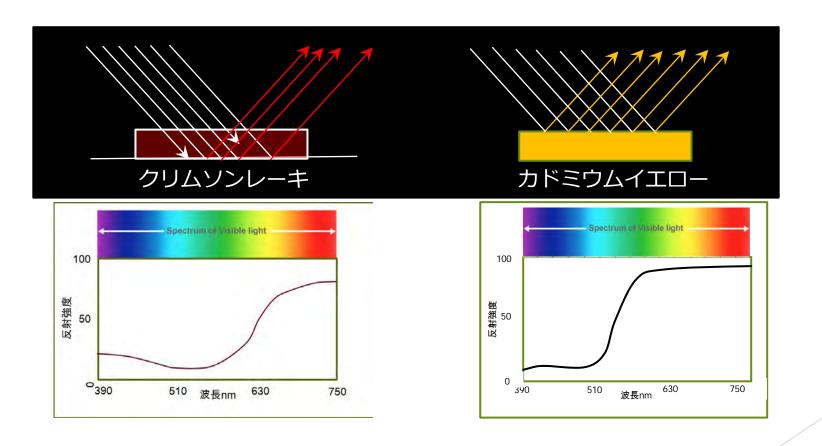




#### 透明色と不透明色

• 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

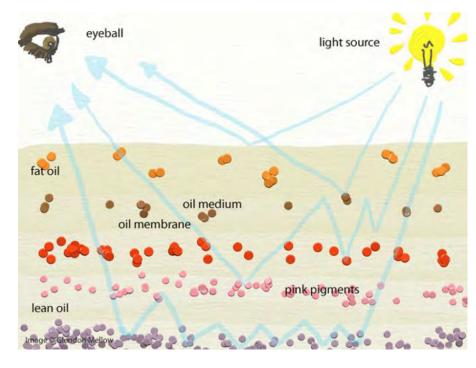
不透明色:特定の波長範囲の色を 選択的に100%近く反射するので明 るく見える





#### グレーズ技法(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.co m/symbiartic/2011/08/02/thechemistry-of-oil-painting/

- グレーズは、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ズ層の境界面で 跳ね返されて後、目に届きます。
- これによって、グレーズは油絵に輝き とともに深い闇を与えるのです。

# グレーズ技法の例(1)

#### グレーズ処理前





#### グレーズ処理後







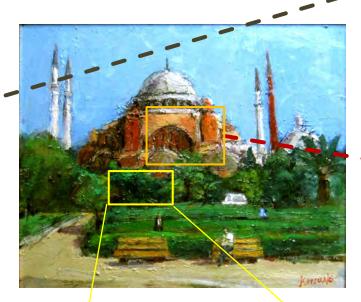


# グレーズ技法の例(2)

グレーズ処理前









クリムソンとセピ アでグレーズ処理



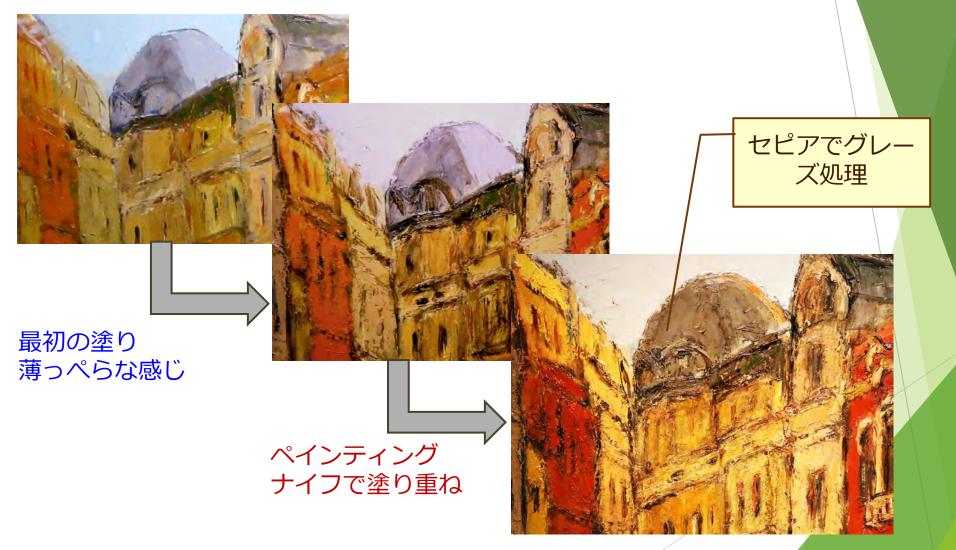


ウルトラマ リンとセピ アでグレー ズ処理



グレーズ処理で つやと深みと 立体感が出ます。

### 塗り重ね技法の例



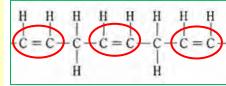
グレーズ処理後さらに塗りがさね

# 知っていますか絵の具の乾き方の違い

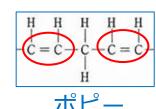


# なぜ絵具によって乾きやすさが違うの? (1)展色剤の乾性油によるちがい

- ▶油絵の具が乾くとは展色剤として使われている乾性油の分子が酸素を仲立ちとして化学反応を起こし、分子同士が重合して固化することをいいます。
- ▶ この反応が起きるためには、油の分子に炭素と炭素が2重結合している部分がなければなりません。
- ▶ アマニ油(リンシード)は2重結合を3個もつリノレン酸分子を多く含むのに対し、ケシ(ポピー)油は2重結合が2個しかないリノール酸が主成分です。それで展色剤にケシ油を使っている絵の具はアマニ油を使うものより固化が遅いのです。



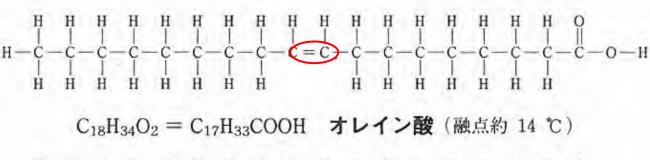
リンシード



# 二重結合が 乾性油を固化

乾性油の主成分である不飽和脂肪酸は 分子中にいくつかの二重結合を持つ。





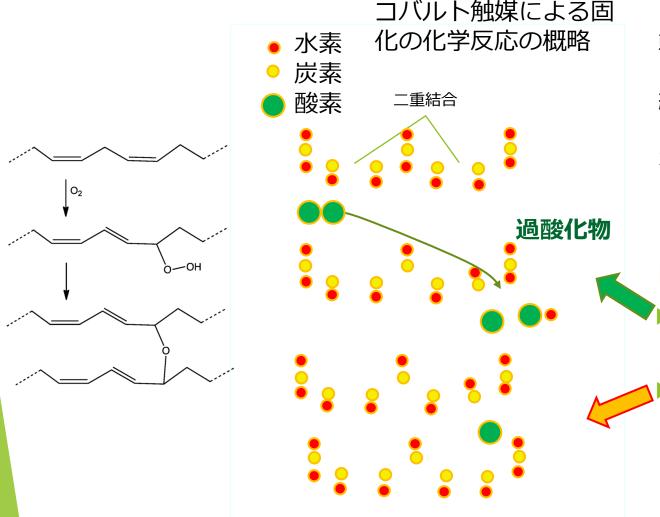
$$C_{18}H_{32}O_2 = C_{17}H_{31}COOH$$
 リノール酸 (融点約-5℃) 乾きが遅い

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>CO( 乾きが早い ン酸 (融点約-11℃)





### 乾性油の固化メカニズム



乾性油に含まれる二重結合は化学的に不安定で、空気中の酸素と徐々に結びついて酸化され、過酸化物やラジカルが生じる。これらが開始剤となって二重結合間の重合反応が進行すると、油の分子同士が互いに結合して分子量の大きな網目状の高分子となり、最終的には流動性を失って固まる。

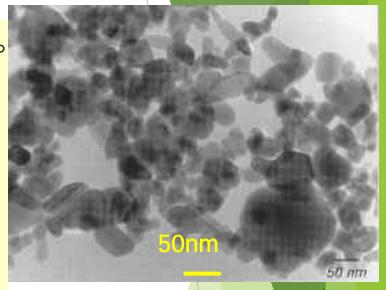
最初に二重結合が酸素により酸化され過酸化物を形成する。

次に、過酸化物が他の分子の不 飽和結合に結合して炭素ラジカ ルを形成し更なる重合が進む。

Wikiによる

### (2) 粒子サイズによって吸油量が違う

- ▶ 油絵の具に含まれる乾性油が多いと乾きにくいです。
- ▶ 無機顔料は粒子径が有機顔料より大きいので、吸油量が少なく乾きやすいのです。
- ▶ しかし、同じ無機顔料でも、ジンクホワイトの酸化 亜鉛は粒子が細かいため吸油量が多い。一方、シル バーホワイトの炭酸鉛やチタンホワイトの酸化チタ ンは粒子が大きく、吸油量が少ない。このため、ジ ンクホワイトはシルバーホワイトやチタニウムホワ イトに比べ乾きが遅いのです。



ジンクホワイトの透過 電子顕微鏡写真 粒子径は数nmから 数百nmに分布する

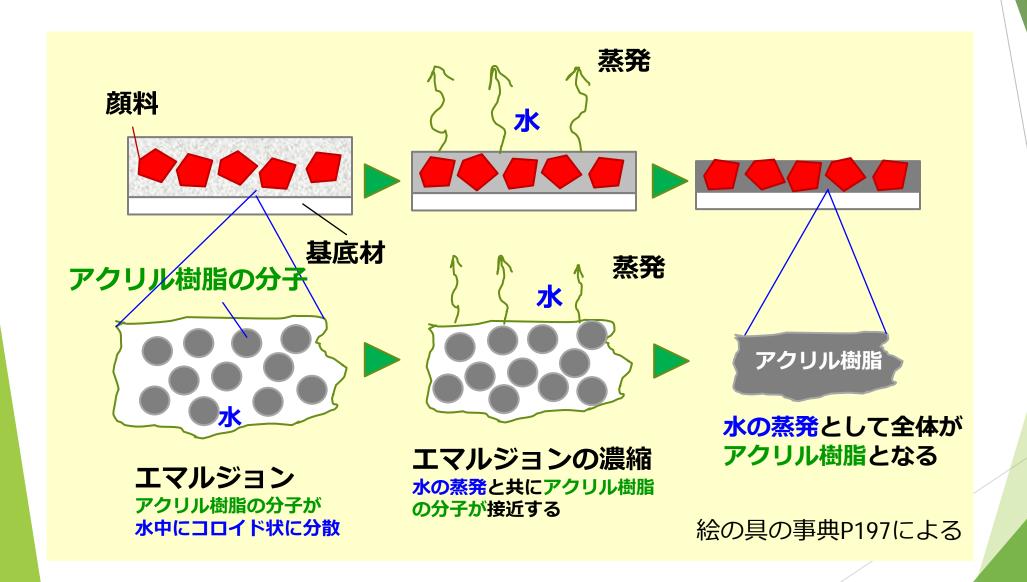
http://www.naturalpigments.com/vb/content.php?161-Zinc-White-Problems-in-Oil-Paint

## 絵の具の粒径・吸油量と乾燥時間

色名	顔料	粒径 (µm)	媒剤	吸油量 (g)	指触乾燥	硬化乾燥
チタニウムホワイト	二酸化チタン (TiO <sub>2</sub> )	0.17~ 0.52	ケシ油	31.4	7	14
コバルトブルーディープ	アルミン酸コバル ト (Co・nAl₂O₃)	0.45~ 0.87	アマニ油	46.5	5	11
パーマネント イエローライト	ジスアゾ (C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> )	0.24~ 0.60	アマニ油	96.3	10	17



#### アクリル絵の具の乾燥



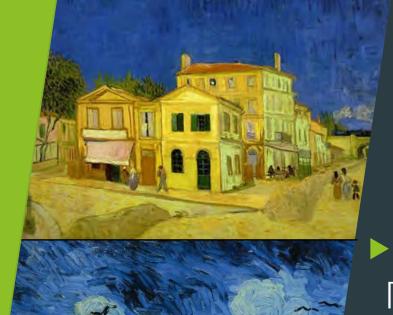
#### 絵描きは科学者?



- ▶ 古来、絵描きたちは、絵の具や溶き油の性質を経験から習得し、それを絵画技法に活かしてきました。
- その経験には、科学的な根拠があったのです。
  - ▶ 化学 (例えば絵の具中の乾性油の酸化重合)
  - ▶ 物理(例えばグレーズ技法における光の径路)
  - ▶ 生物 (例えばヒトの目の仕組み)・・
- ▶ 最近の絵の具は、合成された顔料が使われているので、経験に頼らずきちんとした知識をもっていることが重要です。



## 物質科学で読み解くゴッ木の色



#### 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)





- ▶ 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。





#### 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-



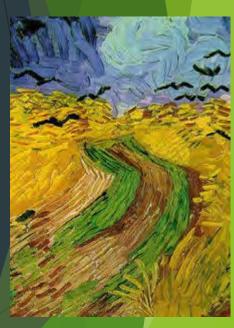


アルル時代(1888) ゴーギャンとともに

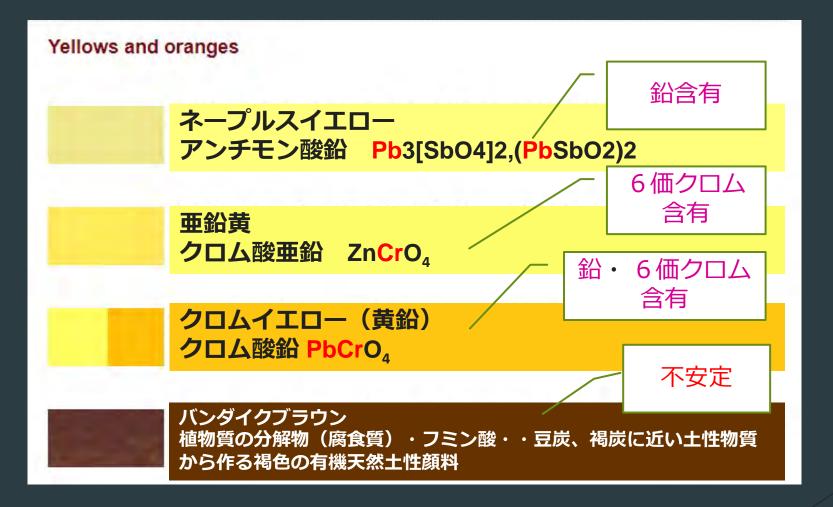




最後の作品

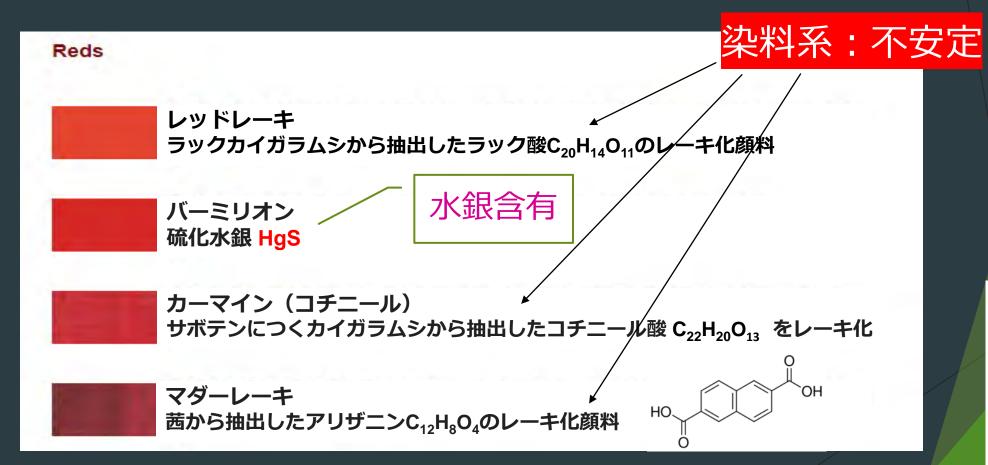


#### ゴッホの使った黄色





#### ゴッホの使った赤





#### 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 CoO・nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 K<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>[Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>

遊離硫黄成分あり 混色注意

ウルトラマリンブルー(群青) 珪酸アルミニウムソーダ Na<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. 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 CoO・nSnO<sub>2</sub>・mMgO

#### ゴッホの使った縁と白

Cr<sup>3+</sup>は安定 無毒

毒性強い





#### Greens





エメラルドグリーン(緑青)

アセト亜砒酸銅 Cu(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>・2Cu(AsO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

**Backs 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)

# 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。
- ト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思われます。



ゴッホの作品の変色に科学の目



# 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

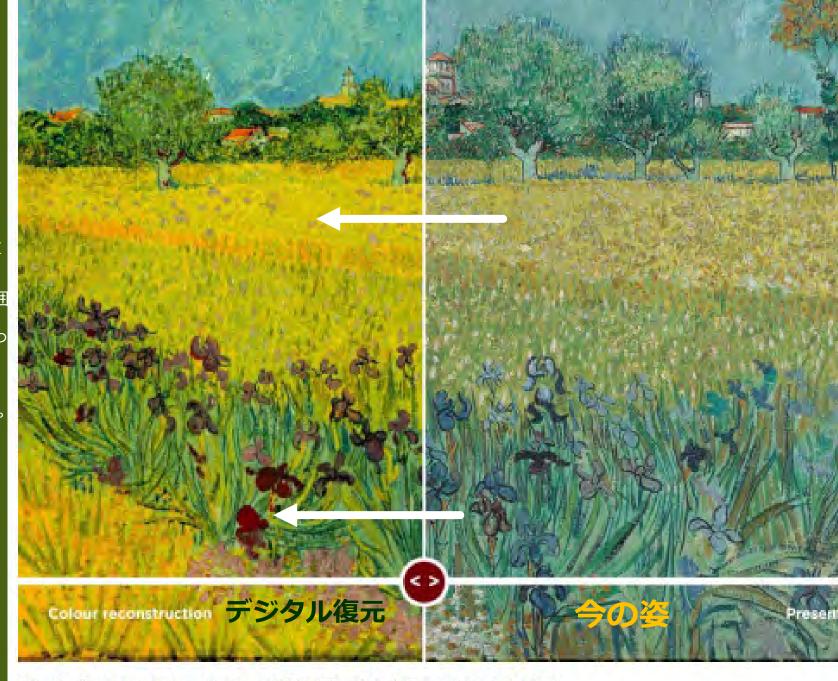
- ▶ 微小な試料を蛍光X線解析装置などを使って、絵具 の成分を同定し、ハイパースペクトラルカメラを 使って表面を撮影しました。そのデータと古い文献 にあるレシピに基づいて実際に絵具を再現しました。
- ▶ この絵具を試験片に塗布して、ゴッホの使った色が どのように塗り重ねられているかを調査しました。
- ▶ 各画素において色の混合比がデジタル復元されました。

#### 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。



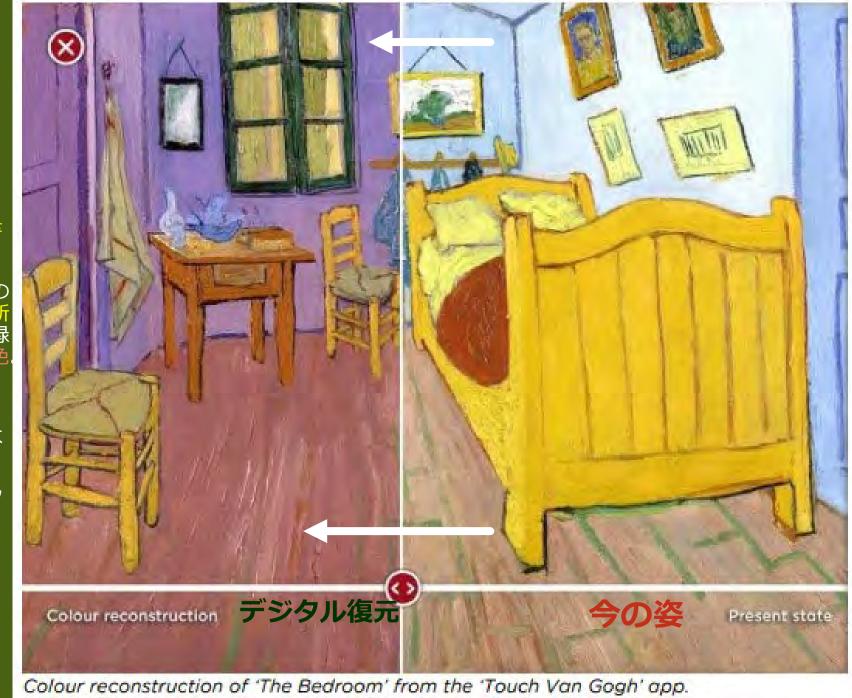
Digital reconstruction of 'Field with Irises near Arles'

#### 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縁。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。



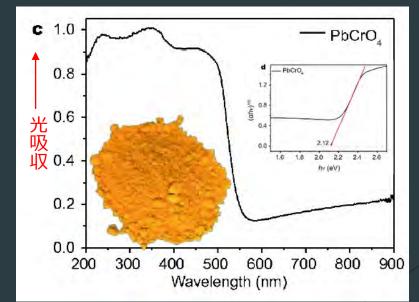
# 酸素

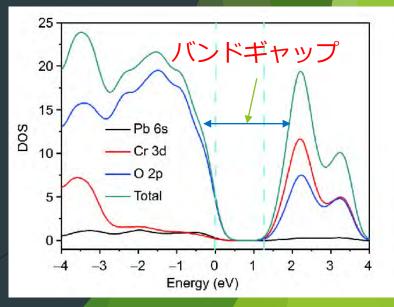
**Figure 3** The FE-SEM images (a, b), low-resolution TEM image (c) and HR-TEM image (d) of the PbCrO<sub>4</sub> nanorods.

### クロムイエローPbCrO4

- 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





# aged (C) (B<sub>2</sub>) (G)

#### nalytical .

publicate org/ac

Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Synchrotron X-ray Spectromicroscopy and Related Methods. 1. Artificially Aged Model Samples

Letizia Monico, <sup>1,8</sup> Geert Van der Snickt, <sup>8</sup> Koen Janssens, <sup>8,8</sup> Wout De Nolf, <sup>5</sup> Costanza Miliani, <sup>1</sup> Johan Verbeeck, <sup>1</sup> He Tian, <sup>1</sup> Haiyan Tan, <sup>1</sup> Joris Dik, <sup>8</sup> Marie Radepont, <sup>8,6</sup> and Marine Cotte

<sup>1</sup>Dipartimento di Chimica and <sup>1</sup>CNR di Scienze e Tecnologie Mulecolari (CNR-ISTM), Università degli Studi di Perugia, via Elce di Sotto S. I-06123 Perugia, Italy

Department of Chemistry University of Antuson University to La 2610 Wilnig Relative

Department of Physics, Electron Microscopy For Materials Science (EMAT), University of Antwerp, Groenenburgerlaan 171 B-2020 Antwerp, Belgium

\*Department of Materials Science and Engineering, Delft University of Technology, Mekeliveg 2, NL-2628CD Delft, The Netherlands

\*Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, CNRS UMR171, Palais du Louvre, Porte des Lions,
14 Quai Francios Mitterand, P-5001 Paris, Francie.

European Synchrotron Radiation Pacility, Polygone Scientifique Louis Néel -6, rue Jules Horosotz - F-38000 Grenoble, Prance

AINSTRACT: On several pointings by artists of the end of the 19th contary and the beginning of the 20th Century a darkening of the utiginal yellow areas, painted with the chrome yellow pigment (PbCrO<sub>w</sub>, PbCrO<sub>x</sub>, x3985O<sub>y</sub> or PbCrO<sub>y</sub>, x4980) is observed. The most famous of these are the various Sunglimore paintings. Vincent van Gody make during his career. In the first part of this work, we attempt to elucidate the degradation process of chrome yellow by studying artificially age model samples. In view of the very thin (1-3 µm) attention layers that are formed, high lateral



resolution spectroscopic methods such as microscopic X-ray absorption near edge  $(\mu$ -XANES), X-ray fluorescence spectrometry  $(\mu$ -XRP), and electron energy loss spectrometry (EELS) were employed. Some of these use synchrotron radiation (SR Additionally, microscopic SR X-ray diffication (SR  $\mu$ -XRD),  $\mu$ -Raman, and mld-PTIR spectroscopy rese remployed to consider characterize the samples. The formation of  $\Gamma_{\nu}(III)$  compounds at the surface of the chrome yellow paint layers is particular observed in one aged model sample taken from a historic paint tube (ca. 1914). About two-thirds of the directment in the surface has reduced from the hexavolent to the trivialent state. The EELS and  $\mu$ -XANES spectra are consistent with the present of  $\Gamma_{\nu}(S)$ - $\Gamma_{\nu}(S)$ -

Necent years have seen a growing interest in paintings of the end of the 18th Century and the beginning of the 20th Century, from the field of analytical chemistry dedicated to the conversation of works of art. Since the beginning of 19th Century, the industrial expansion has stimulated the development of synthetic pathways for many new materials, including various pigments such as chrome yellow, cadming wyllow (CdS), emerald green [Cau(CyHyO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 3Cu(AO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) violatin green (CryO<sub>2</sub>: 2H<sub>2</sub>O), and lithopone white (BaSO<sub>2</sub>: 7cs). These new pigments were either synthetis, pure equivalents of the traditional pigments employed by painters in earlier periods or entirely new compounds, vielding brighter colors and providing new stylistic possibilities. Among these, chrome yellow pigments took an important position, ourdassing because of their brightness and

by V. van Gogh (1853 – 1890), G. Seurat (1859 – 1891) Turner (1775 – 1851), J. Constable (1776 – 1837), g (1839 – 1966), C. Piesarro (1830 – 1903), and J. East 1949), has employed on a wider scale for industrial (painting of vehicles and air planes, road paint, and six

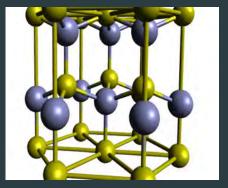
(painting of vehicles and air planes, road paint, and si Chrome, veliow bedongs to a lass of pigments basel lead chromate (PicCrO<sub>4</sub>, vellow and found in nature mineral crocoite), lead chromate—oasde [PicCrO<sub>4</sub>, low-orange and found in nature as the mineral phor with structure (PicCrO<sub>4</sub>)), in which the lead oxit redshis shade, or lead chromate sulfate (PicCrO<sub>4</sub>, which the sulfate compounds are employed to shades of yellow.<sup>66</sup> At room temperature, PicCrO<sub>4</sub> shades of yellow.<sup>66</sup> At room temperature, PicCrO

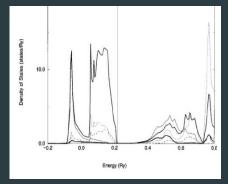
#### クロムイエローはなぜ変色したか

- 19世紀から20世紀初頭の油絵に使われたクロムイエロー系顔料(PbCrO $_4$ , PbCrO $_4$ ・ xPbSO $_4$ , または PbCrO $_4$ ・ xPbO) が暗色化しています。
- 人工的に劣化した顔料を高分解能のμ-XANES, μ-XRF, EELSなどで解析しました。
- シンクロトロン放射光を使ったSR μ-XRD, μ-Raman, and mid-FTIR も行われました。
- ▶ クロムイエローの表面のクロムは、部分的に6 価から3価に変わっていました。表面部分のクロムの2/3は3価になっていました。
- ▶ これが暗色化の原因でした。

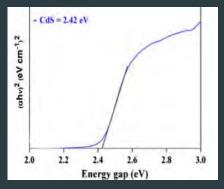
Letizia Monico et al., Anal. Chem. 2011, 83, 1214-1223

#### カドミウムイエロー (CdS)も変色する

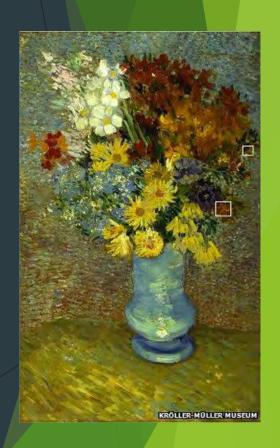








- ▶ 結晶は六方晶系で、ウルツ鉱構造です。
- 2.42eV(512nm)付近にバンドギャップを もつ半導体です。 硫化物イオンの3p軌道からなる価電子 帯から、カドミウム3s軌道からなる伝 導帯への直接遷移が吸収端を作ります。
- 512nmの吸収端より短波長を強く吸収 するので透過光は強い黄色になってい ます。
- 比較的堅牢ですが、右図の「青い花瓶の花」のカドミウムイエローが灰色っぽく変色、かつひび割れをおこした原因は、表面に塗布された二スとの反応でシュウ酸カドミウムC₂CdO₄ができたためと報告されています。



https://www.bbc.com/news/science-environment-19597399

#### 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
- ► Pb<sup>2+</sup>Cr<sup>6+</sup>O<sup>2-</sup><sub>4</sub>



- ▶ 3価クロム クロムオキサイド
- $Cr^{3+}O^{2-}$

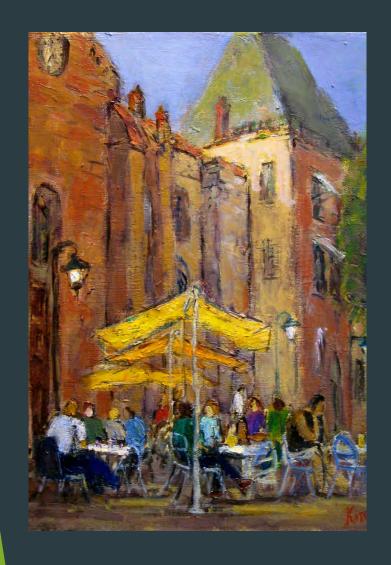


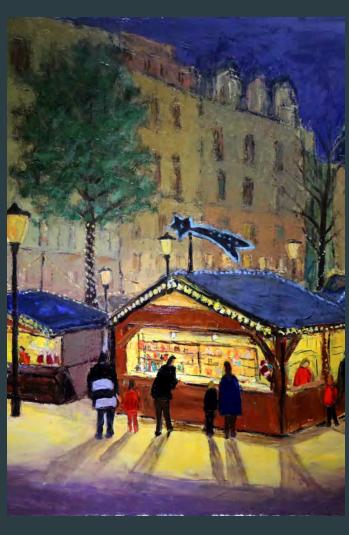
#### ゴッホの色彩についての学び

- ► 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
- ▶ 保存のために二スを塗る と絵具と反応して変色・ 剝離の原因になる

#### 私の作品の中のゴッホ





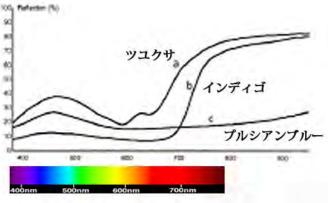
「夕闇のカフェテラス」および「クリスマスマーケット (ルクセンブルグ)」に用いた黄色は、私が無意識のうちにゴッホの影響を受けていたことを示しています。



#### 物質科学で読み解く 北斎ブルー

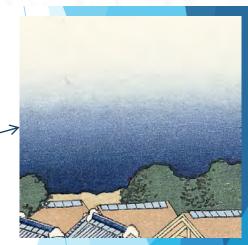
- 葛飾北斎(1760-1849)の版画「神奈川沖浪 裏」は、波頭の形状だけでなく、使われた青 色着色料についても「北斎ブルー」として注 目されてきました。
- ・北斎ブルーの正体は、分析によってプルシアンブルーという鉄のシアン化物  $(Fe^{II}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 15H_2O)$ であることが明らかにされています。
- この化合物は1700年代の初頭にドイツ(プロイセン)で開発され、日本に導入されたのは1700年代半ば、最初に絵画に用いたのは伊藤若冲の「群魚図」(1766)でした。
- ▶ 以下では、青色の絵の具の変遷を紹介しながら、浮世絵版画にプルシアンブルーが使われた経緯等をご紹介します。

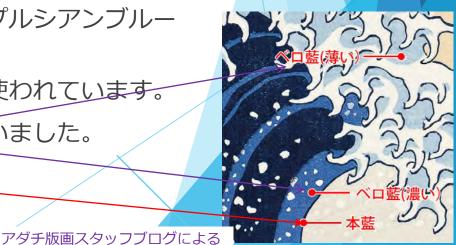
#### 浮世絵版画の青の色材\*



- ▶ 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、顔料としてはべ口藍(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-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

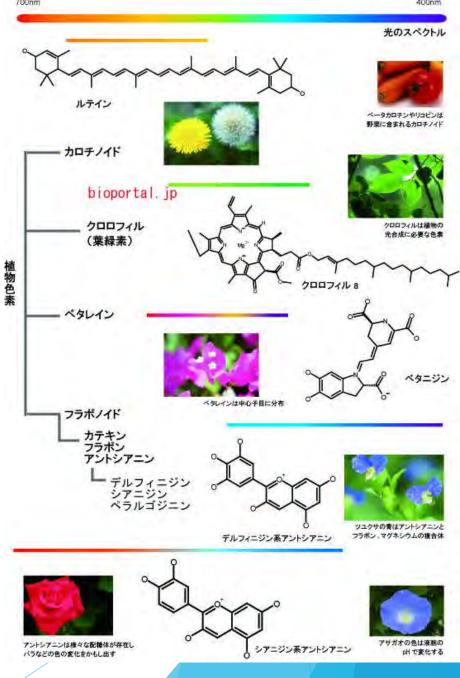
\*下山 進、下山 裕子:浮世絵の色材研究―浮世絵非破壊分析法の開発研究と浮世絵研究者との出会―; 文化財情報学研究(吉備国際大学・文化財総合研究センター) (14) 63-74 2017年3月

#### 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。

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	アントシアニン <sup>*)</sup>	アントシアニジン*)
Н	Н	ペラルゴニン	ペラルゴニジン
OH	Н	シアニン	シアニジン
$OCH_3$	Н	ペオニン	ペオニジン
OH	OH	<b>デ</b> ルフィン	デルフィニジン
$OCH_3$	OH	ペツニン	ペツニジン
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	マルビン	マルビジン

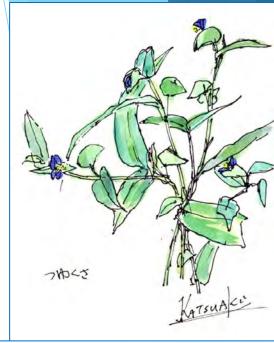
<sup>\*</sup>中川敦史:ツユクサの青色色素コンメリニンの立体構造決定とその発色機構,日本結晶学会誌 35,327(1993)

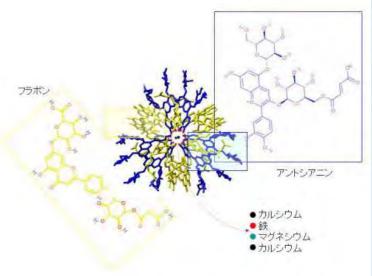


#### 植物から作った青色着色料(1)ツユクサ\*

#### ▶ 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。

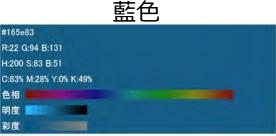


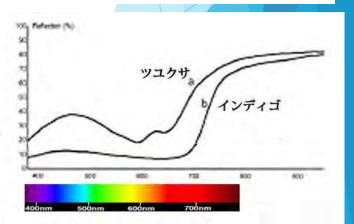


#### 植物から作った青色着色料 藍色(1)

- ▶ 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。







#### 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。

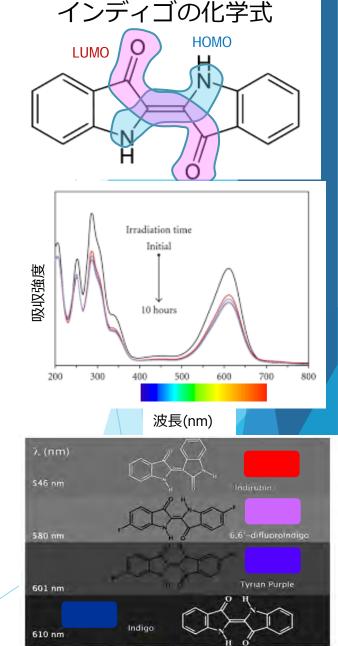


Fig. 3 The Change in colour of indigo derivatives by replacement in the 6,6' positions and to the structural isomer (indirubin). Data is in DMF from ref, 33 and 34. The wavelength maxima shifts ~64 nm from indirubin to indigo. The color changes from red (indirubin in the top) to blue (indigo in the bottom)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

#### 鉱物から作った青色着色料(1)

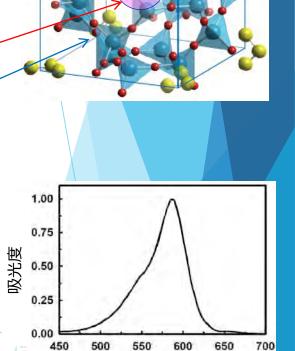
- ウルトラマリンブルー
  - ▶ 青金石(ラピスラズリ)から作られる顔料及びその絵具、もしくは、 同様の組成をもつ合成顔料およびその絵具のうちで青色のもの。中 東から欧州に海を越えて来たのでウルトラマリンと呼ばれました。
  - **Na**<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>(Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)(SO<sub>4</sub>,S,S<sub>2</sub>,S<sub>3</sub>,Cl,OH)<sub>2</sub>、(Na<sub>8-10</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>S<sub>2-4</sub>) 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・松ヤ二などと混ぜます。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\*。





#### 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) (Na,Ca)<sub>8</sub>(AlSi)<sub>12</sub>O<sub>24</sub>(S<sub>2</sub>,SO<sub>4</sub>)の濃青色は、この最も顕著な例です。
- ▶ 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<sub>3</sub>-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\*。



波長(nm)

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

#### 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

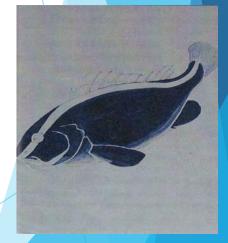
<sup>\*</sup>結晶美術館 プルシアンブルー https://sites.google.com/site/fluordoublet/home/colors\_and\_light/prussian\_blue

#### 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亨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\*。
- ▶ 源内にせよ若冲にせよ、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。



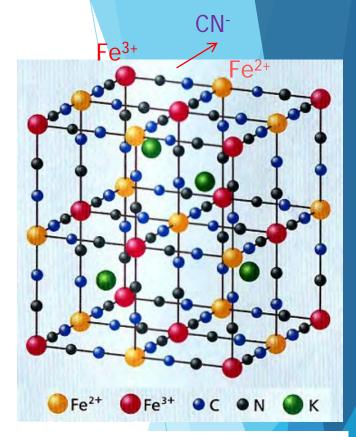
平賀源内:西洋婦人図(神 戸市美術館蔵)

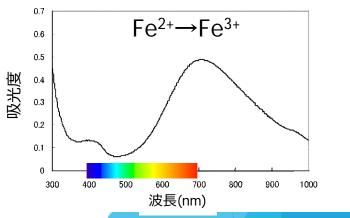


伊藤若冲:群魚図

#### プルシアンブルーの化学

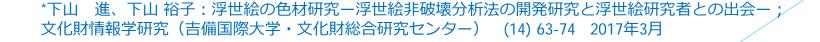
- ▶ プルシアンブルーは、鉄2価イオンFe²+と鉄3価イオンFe³+にシアン化物イオン CN-が挟まれた井桁状の格子を形作っています。この物質は水に溶けにくい無機高分子結晶です。鉄と錯イオンを形成しているため、一般のシアン化合物とは挙動がまったく異なり、毒性はありません。
- ▶ このように酸化度が違う金属が混在している結晶では、電子はその金属に集まります。かつ、電子はFe²+とFe³+を間を容易に移動できます。移動するときに波長700nm付近にピークを持つ強い光の吸収が起き、普通の物質より鮮やかな色になります。プルシアン・ブルーの場合は橙色が吸収されて青く見えます。この青は非常に "強い青" 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。





#### 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。







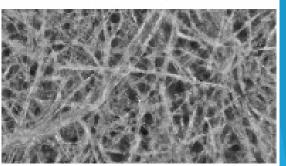


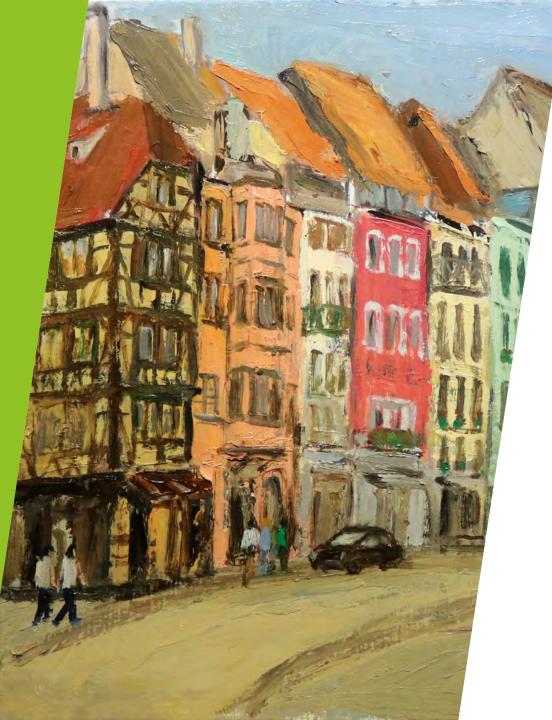
Fig. 10 和紙(椿紙)の顕微鏡写真

#### 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



#### 終わりに

今回は、材料科学・光 物性科学・結晶工学の 目で、絵画を読み解く というお話をしました。 皆さんの絵画鑑賞のと きの参考になれば幸い です。