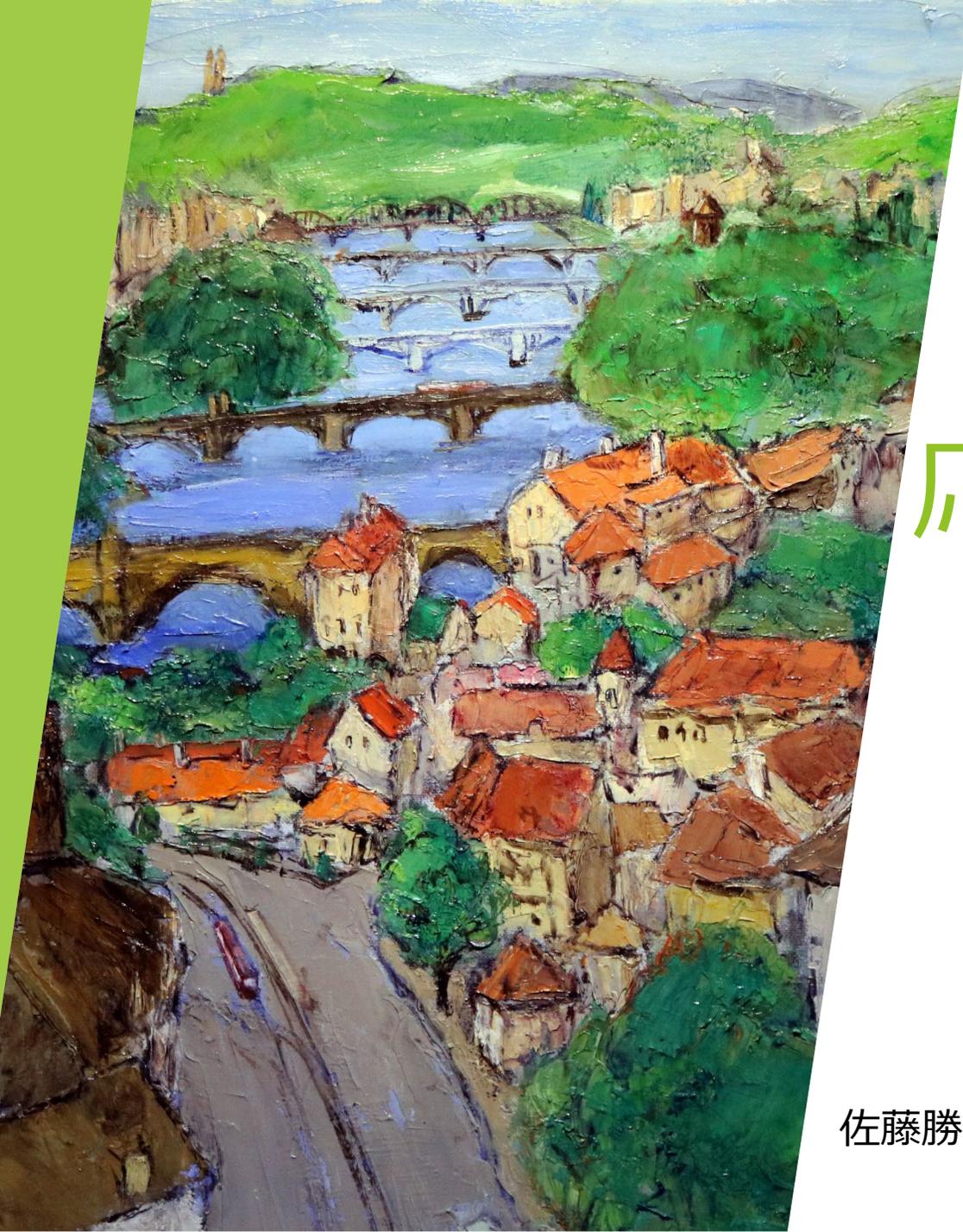


きょうでんかい2022.7.30

応用物理の目で 見る絵画の色

佐藤勝昭

佐藤勝昭：応用物理, 89, [7], (2020), 405-409



ヒトが色を感じる仕組み

- ▶ 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種類があります.
- ▶ これら3種類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事ができるのです.

図1 網膜の細胞構成

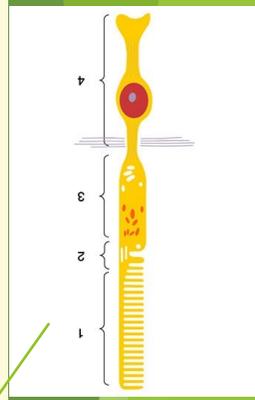
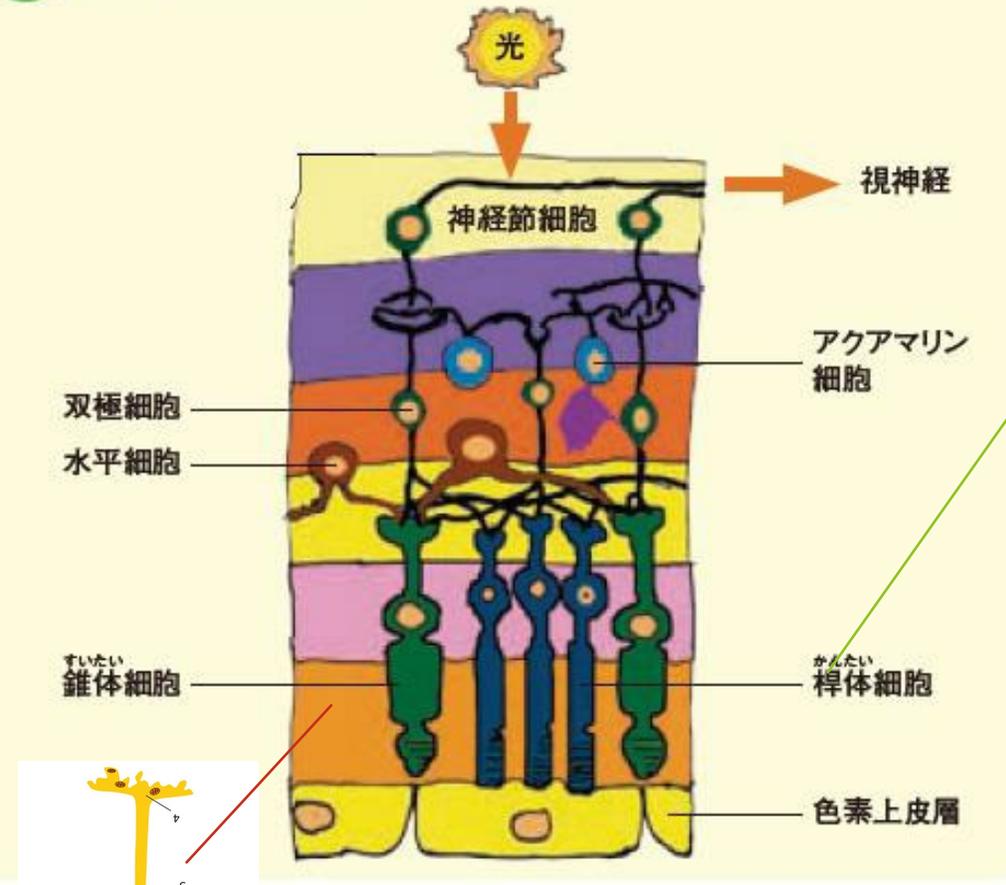
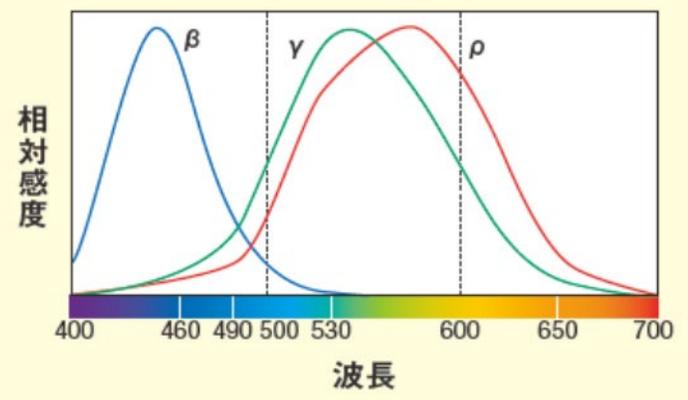
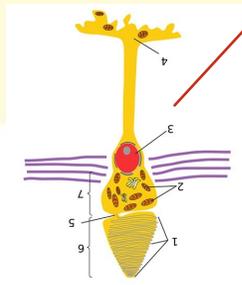


図2 3つの錐体の分光感度曲線

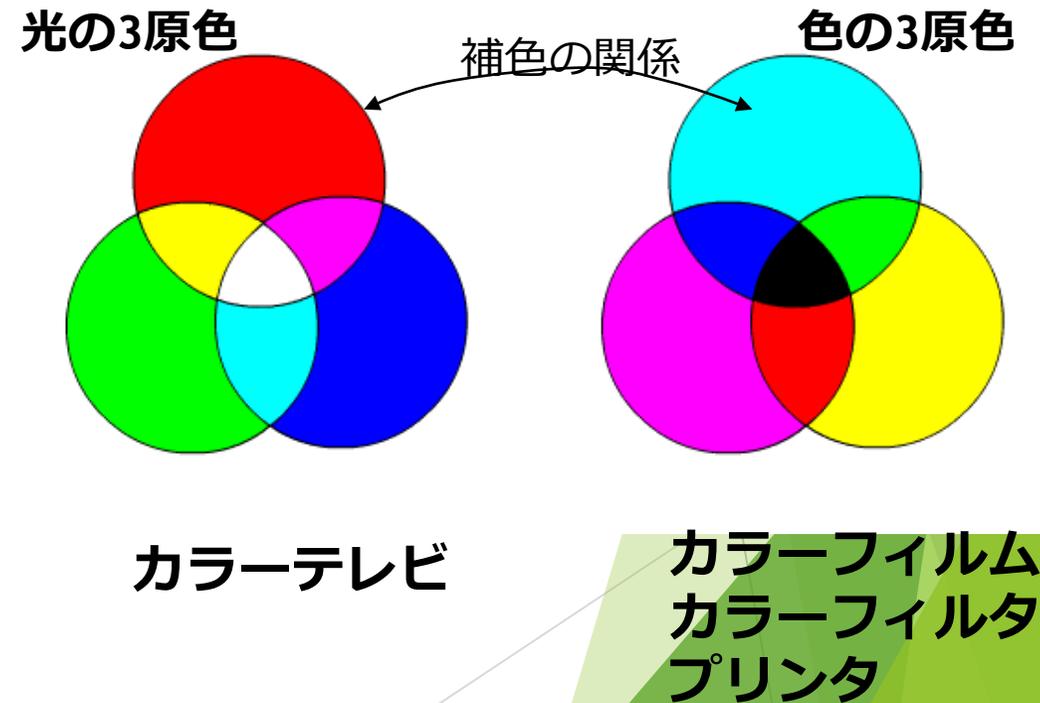


3錐体は、ギリシャ文字のベータ (β)、ガンマ (γ)、ロー (ρ) で表されるような相対感度のスペクトルをもっています。これらはほぼ青B、緑G、赤Rの感度曲線に対応します



光の3原色・色の3原色

- ▶ 光の3原色は赤・緑・青です。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（赤紫）・黄・シアン（青緑）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。



絵の具の成り立ち

- 絵の具の成分は、表1に示すように、大きく分けて**着色材**と**展色材**から構成されています。着色材は顔料とも呼ばれ、無機顔料、有機顔料、レーキ顔料があります。顔料を紙やキャンバスに付着させるのが展色材で、その成分は固着材と溶剤です。固着材は、水彩、日本画、油彩、アクリルなどによって異なります。

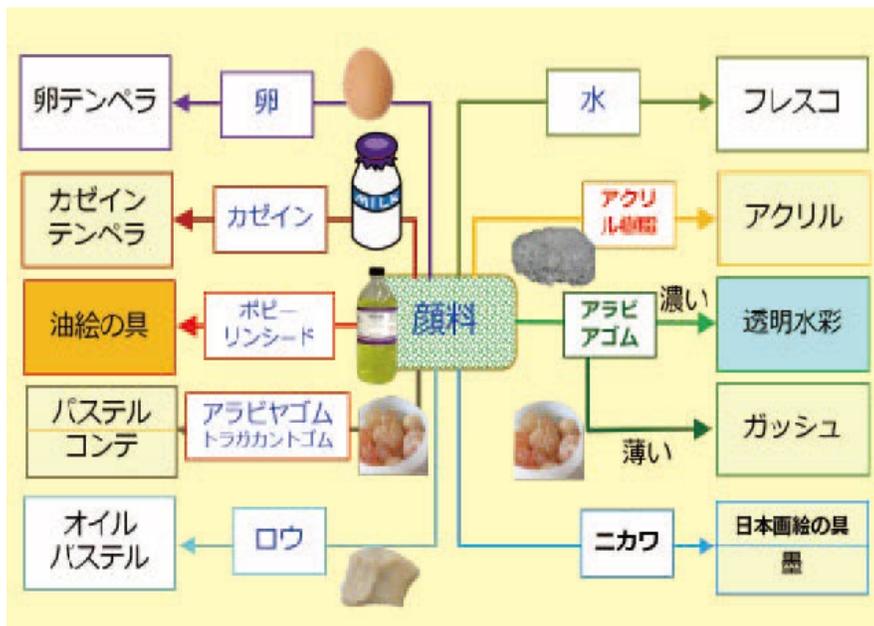


表1 絵の具の構成

出典：ホルベイン工業技術部：「絵具の科学」

着色剤	展色剤
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 染料を不溶化	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

図4 絵の具の成り立ちの図解

図4は絵の具の成り立ちをわかりやすく示したものです。顔料と展色剤の組み合わせで、さまざまな種類の絵の具ができています。おわかりでしょう。

無機顔料の着色の仕組み

(1) 半導体の選択吸収

- ▶ 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。
- ▶ 硫化水銀 (HgS) は E_g が2eVにあり、黄色より短い波長の光を吸収するので透過光は朱赤となり、バーミリオンという絵の具に使われています。

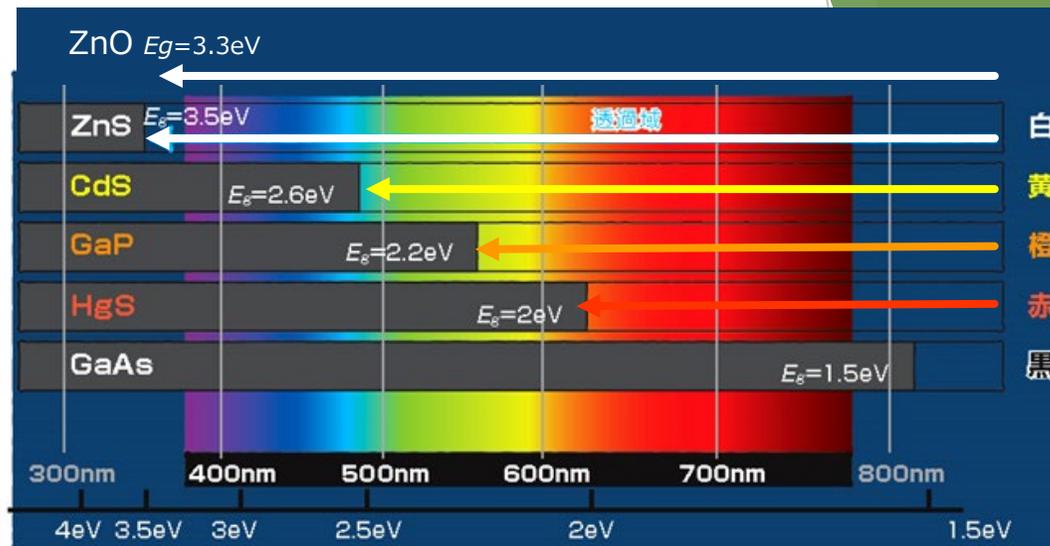


図5 半導体のバンドギャップと透過波長の範囲



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	バーミリオン	2	赤
HgS	黒辰砂	—	1.6	黒
Si	—	—	1.1	黒
PdS	方鉛鉱	—	0.4	黒

無機顔料の着色の仕組み

(2)配位子場遷移による選択吸収

- ▶ 「コバルトブルーの空」などと表現されるコバルトブルーに使われる顔料はアルミン酸コバルト CoAl_2O_4 というスピネル構造の酸化物で、Coは2価($3d^7$)でAサイト(四面体配位)に入ります。
- ▶ 図6に示すのは CoAl_2O_4 の吸収スペクトルです。600nm付近(赤の波長領域)に見られる吸収帯は、四面体配位の Co^{2+} の基底状態 ${}^4\text{A}_2(e^4t_2^3)$ から、励起状態 ${}^4\text{T}_2(e^3t_2^4)$ への配位子場遷移の吸収、400nm付近(紫の波長領域)の吸収帯は励起状態 ${}^4\text{T}_1$ への配位子場遷移の吸収です。このため可視光で透過するのは450nm付近のみとなります。これがコバルトブルーの青色の着色の原因です。

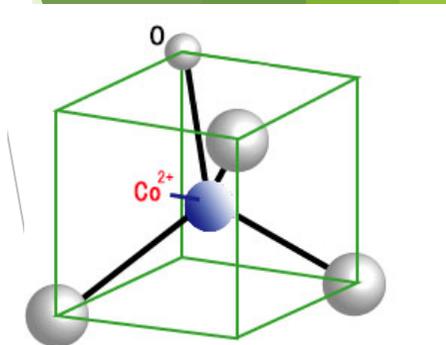
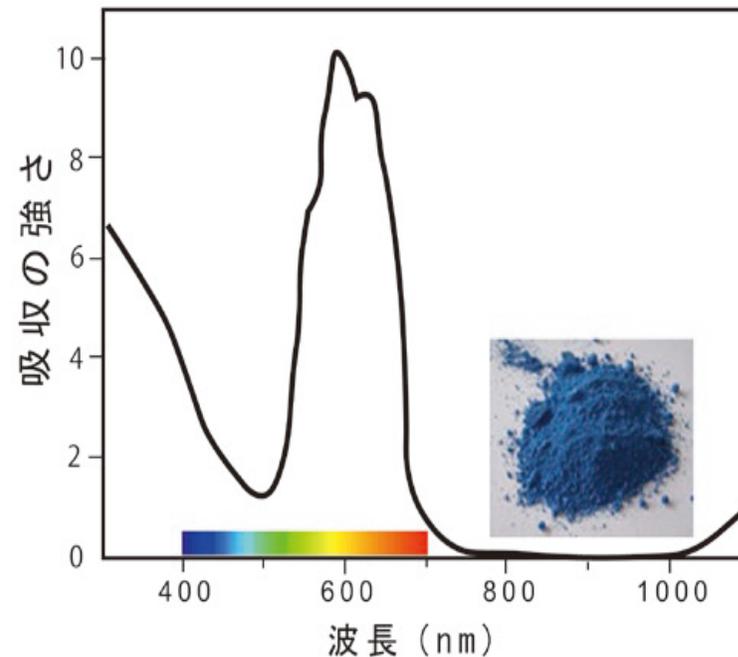
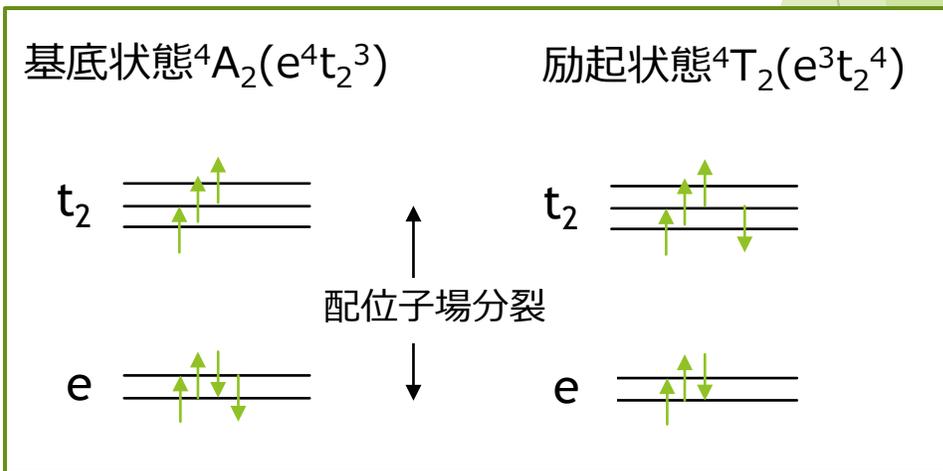


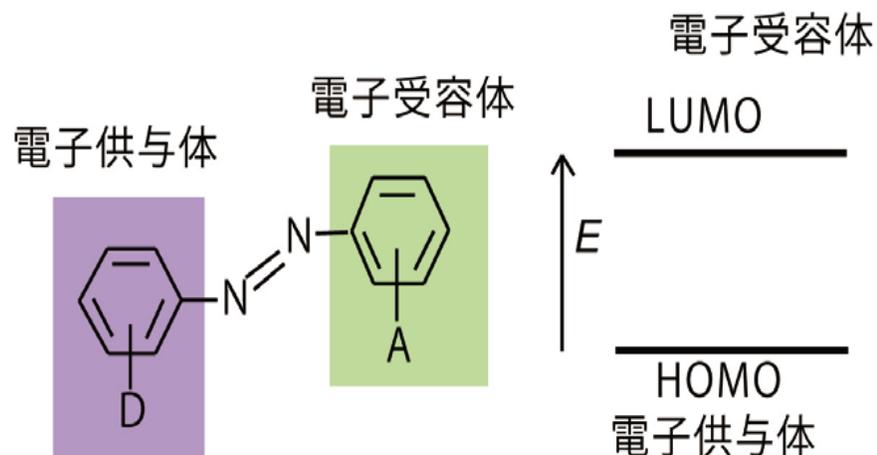
図6 CoAl_2O_4 における Co^{2+} の配位子場吸収スペクトル



有機顔料の着色のしくみ

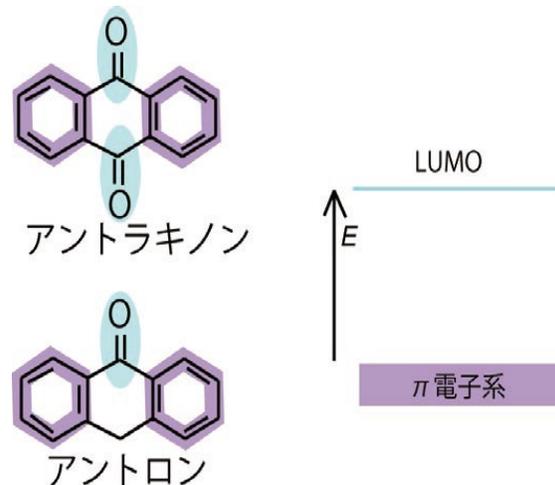
(1)アゾ顔料

- ▶ 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。



(2)多環顔料

- ▶ アゾ顔料に比し高い耐久性をもちます。多環縮合系顔料のうちアントラキノン骨格を持つ顔料のほとんどは黄色から橙色になります。
- ▶ これらの顔料の場合、その発色機構は多環芳香環の π 電子がカルボニル基または複素環のLUMOへ電荷移動遷移することによって生ずるとされます。



油絵と水彩画の乾燥のちがい

- ▶ 油絵が乾くというのは、図9(a)のように、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することです。固化した樹脂の中に顔料はコロイド状に懸濁しています。この樹脂を光が通り抜けて下面で反射して樹脂を通り抜けて出てくる光や樹脂表面で反射した光が重なり合って深みのある色彩になります。
- ▶ 一方、水彩画が乾くというのは、図9(b)のように糊を水に溶かした展色剤の水が気化して顔料粒子を下地に固着することです。つまり蒸発で乾くのです。このため、顔料を透過して反射する成分の他に下地の紙からの反射も加わり、透明感のある色調になります。

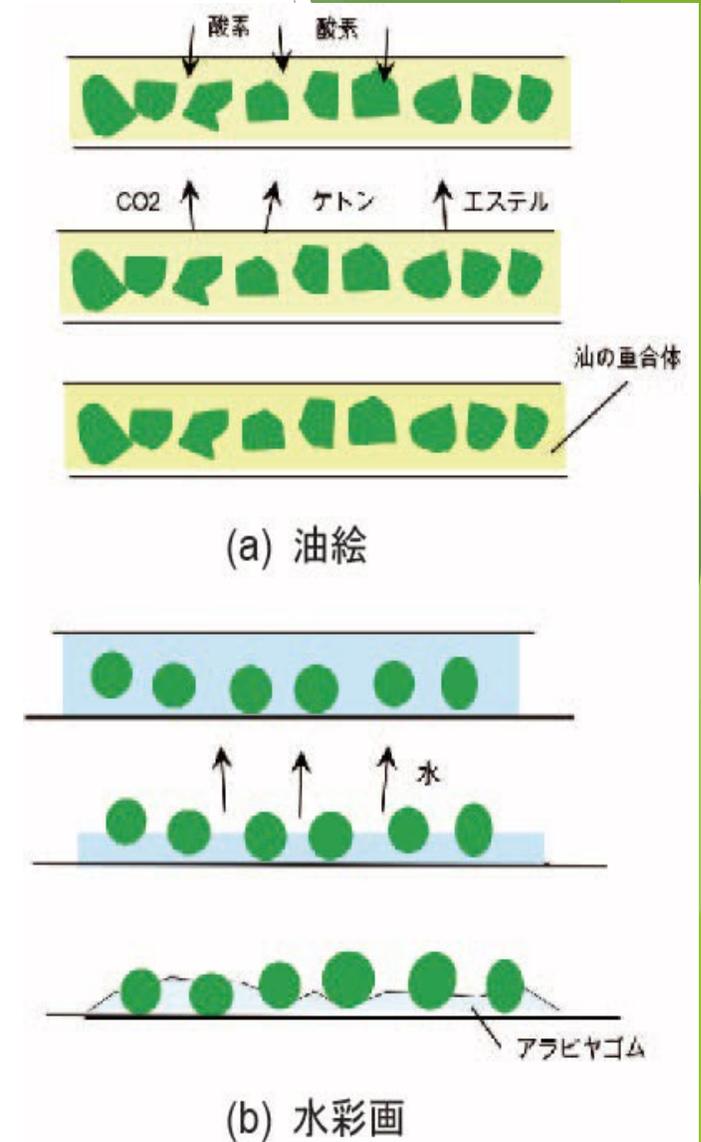


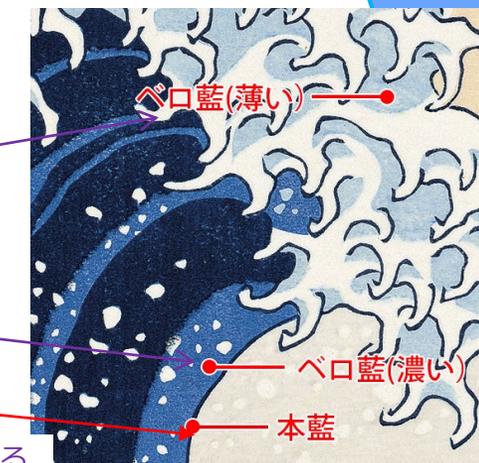
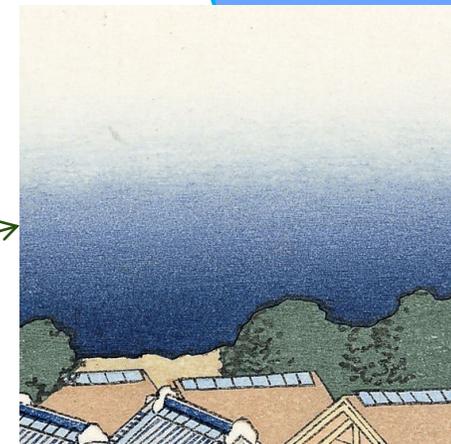
図9 絵の具の乾燥

応用物理の目で読み解く 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 ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)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。
- ▶ 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、顔料としてはベロ藍(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

スペクトルに見る青色顔料のちがい

- ▶ 版画に用いられる三種類の青色の拡散反射スペクトルを示します。
- ▶ ツユクサは最も明るく、プルシアンブルーは最も暗いことがわかります。

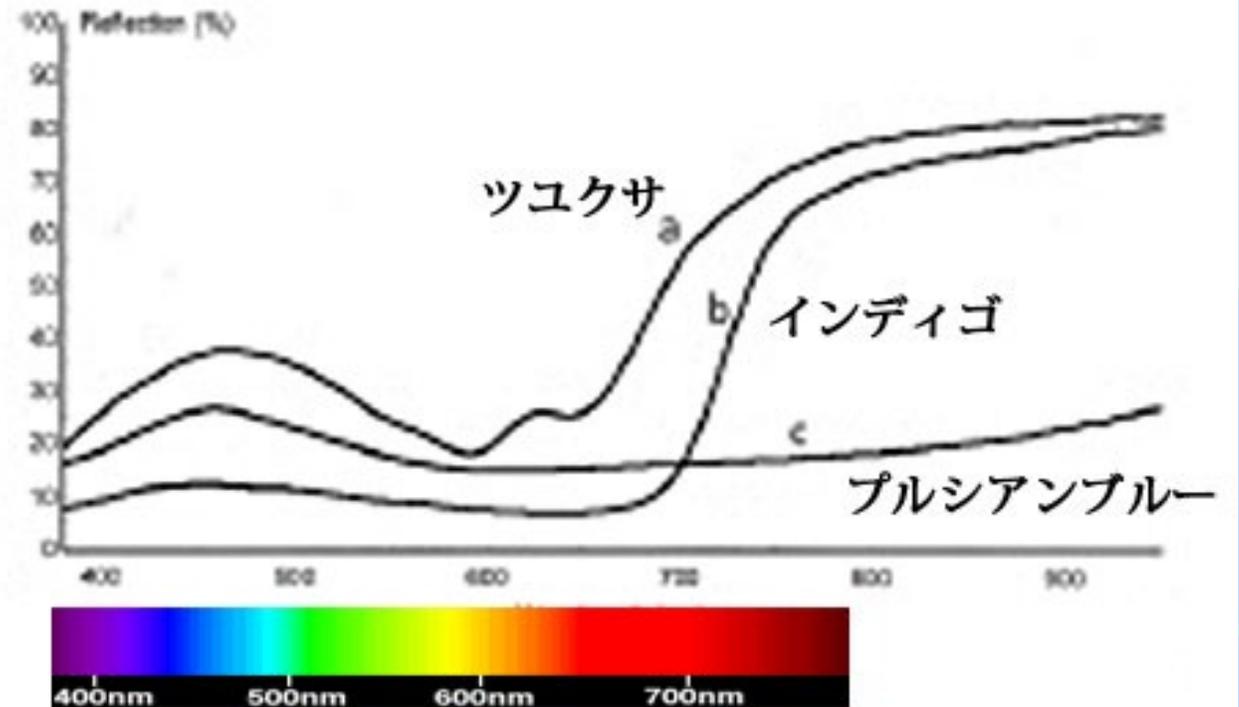


図10 浮世絵版画に使われる色素の拡散反射スペクトル
(下山進・下山裕子：文化財情報学研究 第14号 63による)

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

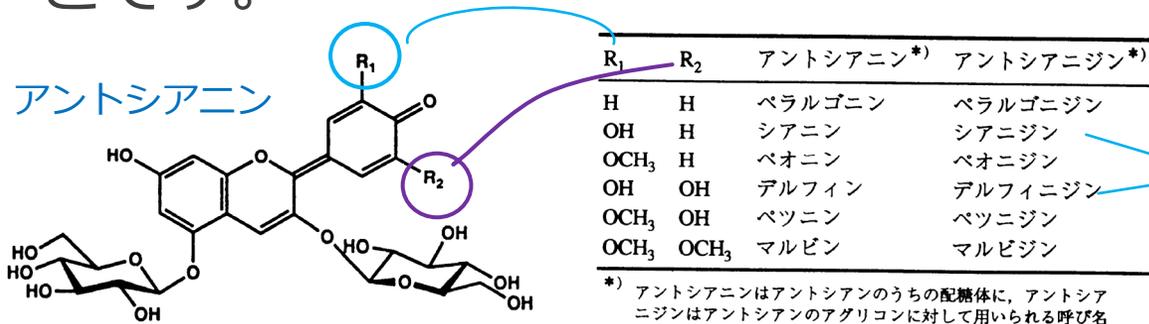
▶ 伊藤若冲	1716~1800
▶ 平賀源内	1728~1780
▶ 司馬江漢	1747~1818
▶ 喜多川歌麿	1753~1806
▶ 葛飾北斎	1760~1849
▶ 歌川広重	1797~1858

*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。



*) アントシアニン系アントシアニンはアントシアニンのうちの配糖体に、アントシアニンはアントシアニ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

bioportal.jp

植物色素

- カロチノイド
 - 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
 - ベタニジン

 ベタレインは中心子目に分布
- フラボノイド
 - カテキン
フラボン
アントシアニン
 - デルフィニン
シアニン
ペラルゴニン

 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

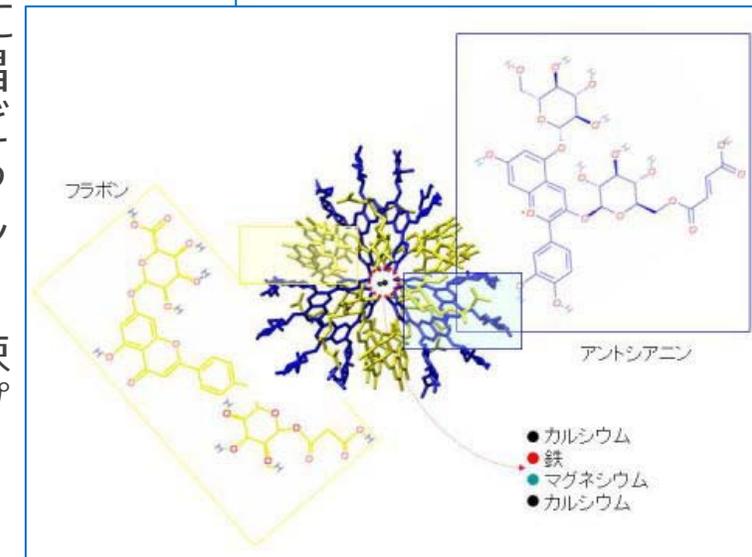
アサガオの色は液酸のpHで変化する

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)

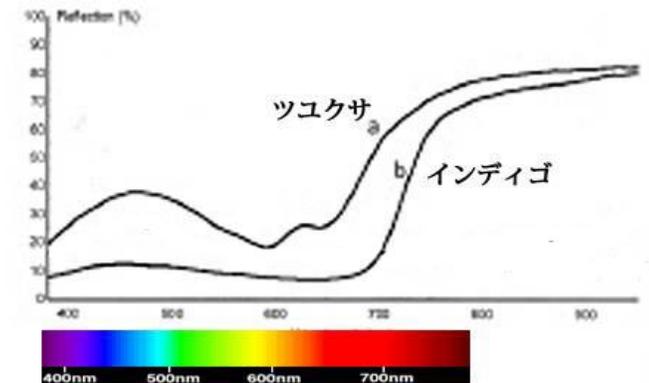
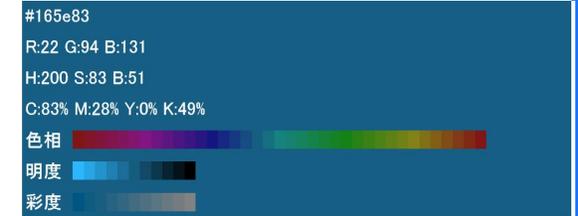
植物から作った青色着色料 藍色(1)

▶ 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

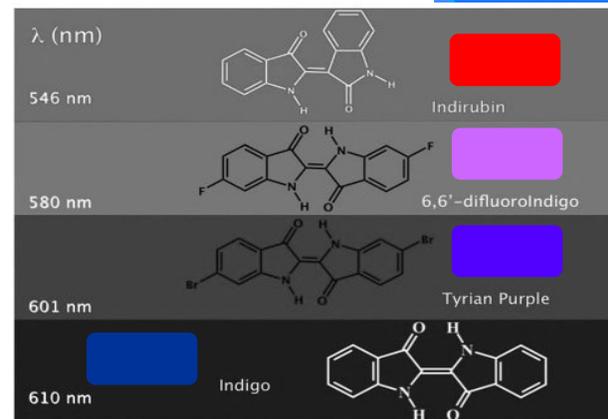
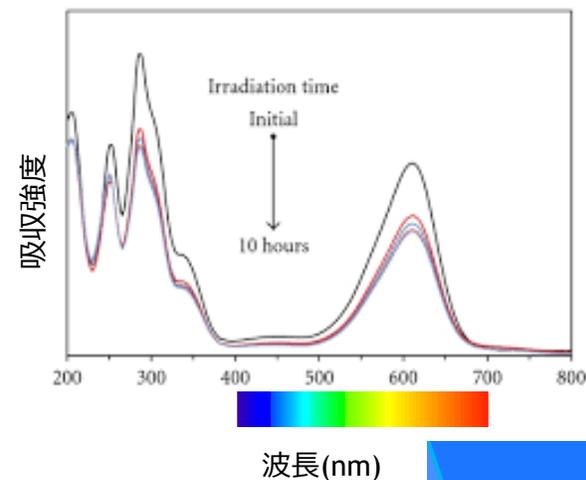
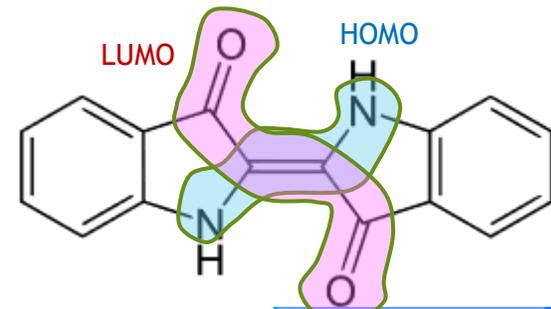


Fig. 3 The Change in colour of indigo derivatives by replacement in the 6,6' positions and to the structural isomer (indirubin). Data is in DMF from ref. 33 and 34. The wavelength maxima shifts ~64 nm from indirubin to indigo. The color changes from red (indirubin in the top) to blue (indigo in the bottom)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

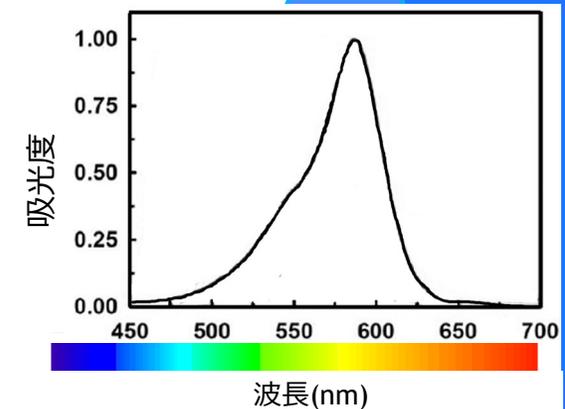
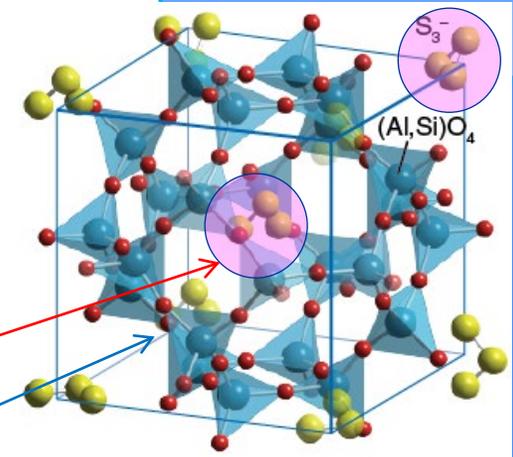


*<https://gigazine.net/news/20150610-world-costliest-color-ultramarine/>

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) $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSi})_{12}\text{O}_{24}(\text{S}_2,\text{SO}_4)$ の濃青色は、この最も顕著な例です。
- ▶ ウルトラマリン $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6 \cdot (\text{S}_3)_2$ 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

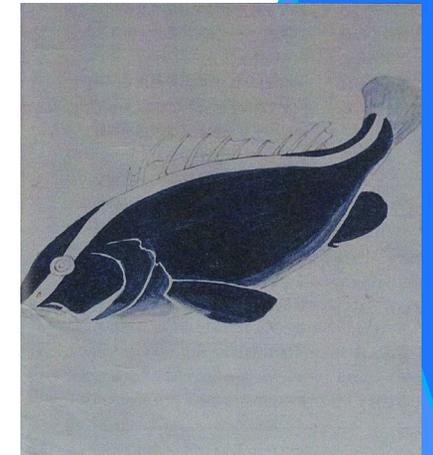
青色着色料の化学(3)

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）



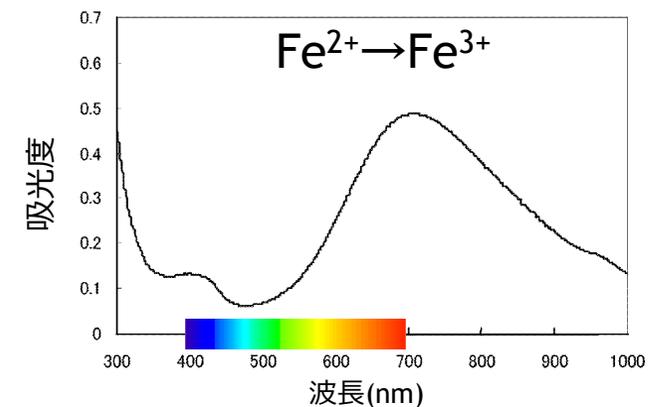
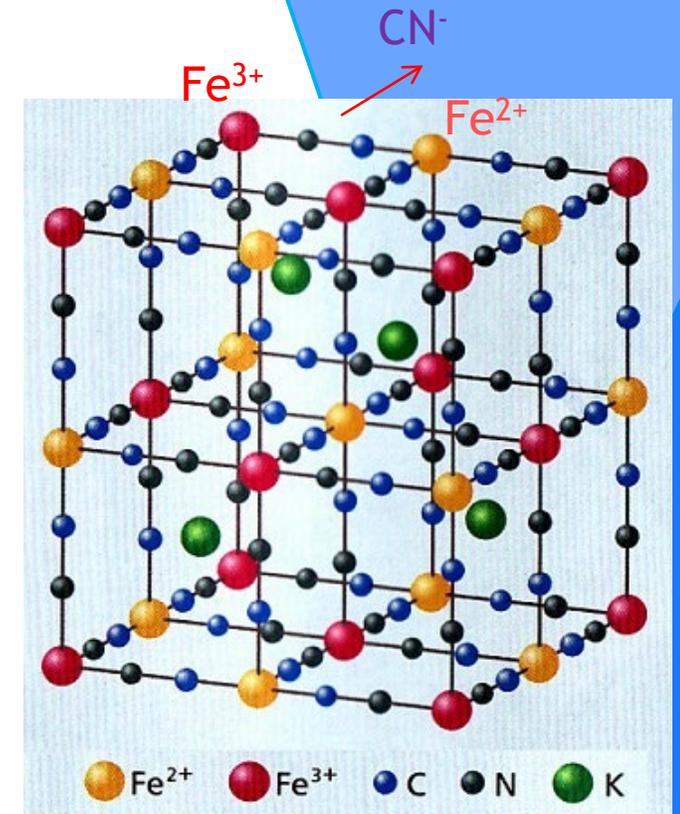
伊藤若冲：群魚図

*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

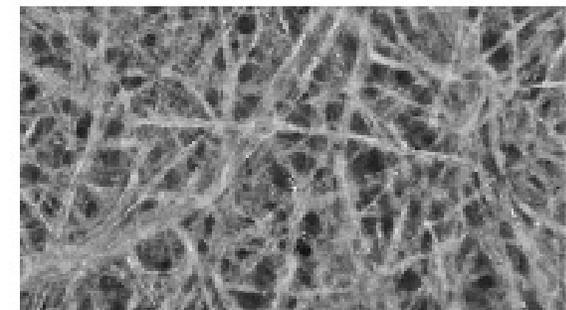


Fig. 10 和紙（楮紙）の顕微鏡写真

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



応用物理の視
点で読み解く
ゴッホの黄色

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)

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

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

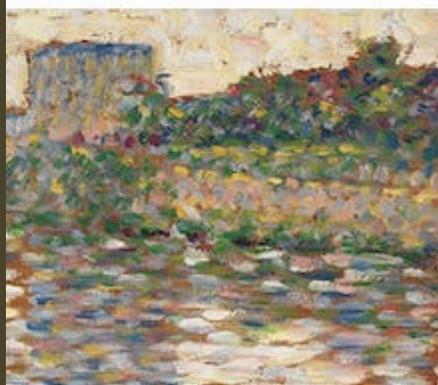
初期(1880頃)



オランダ風パレット
- 暗い色 -



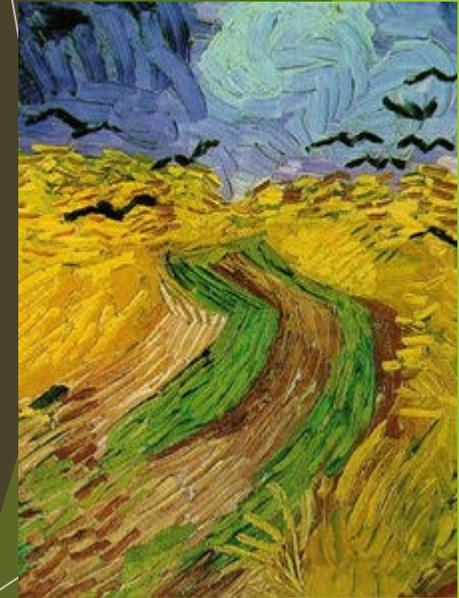
パリ時代
- 明るい色 -



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

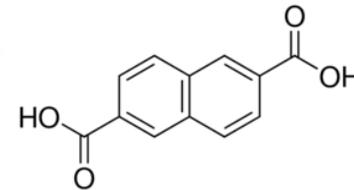
 レッドレーキ
ラックカイガラムシから抽出したラック酸 $C_{20}H_{14}O_{11}$ のレーキ化顔料

 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)



ゴッホの作品 の変色に 科学の目

66回日府展市民講座(2019)より



Digital reconstruction of 'Field with Irises near Arles'

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。



蛍光X線解析装置
(分子科学研究所)

参考画像

科学が解明した ゴッホのイリス畑の 元の姿

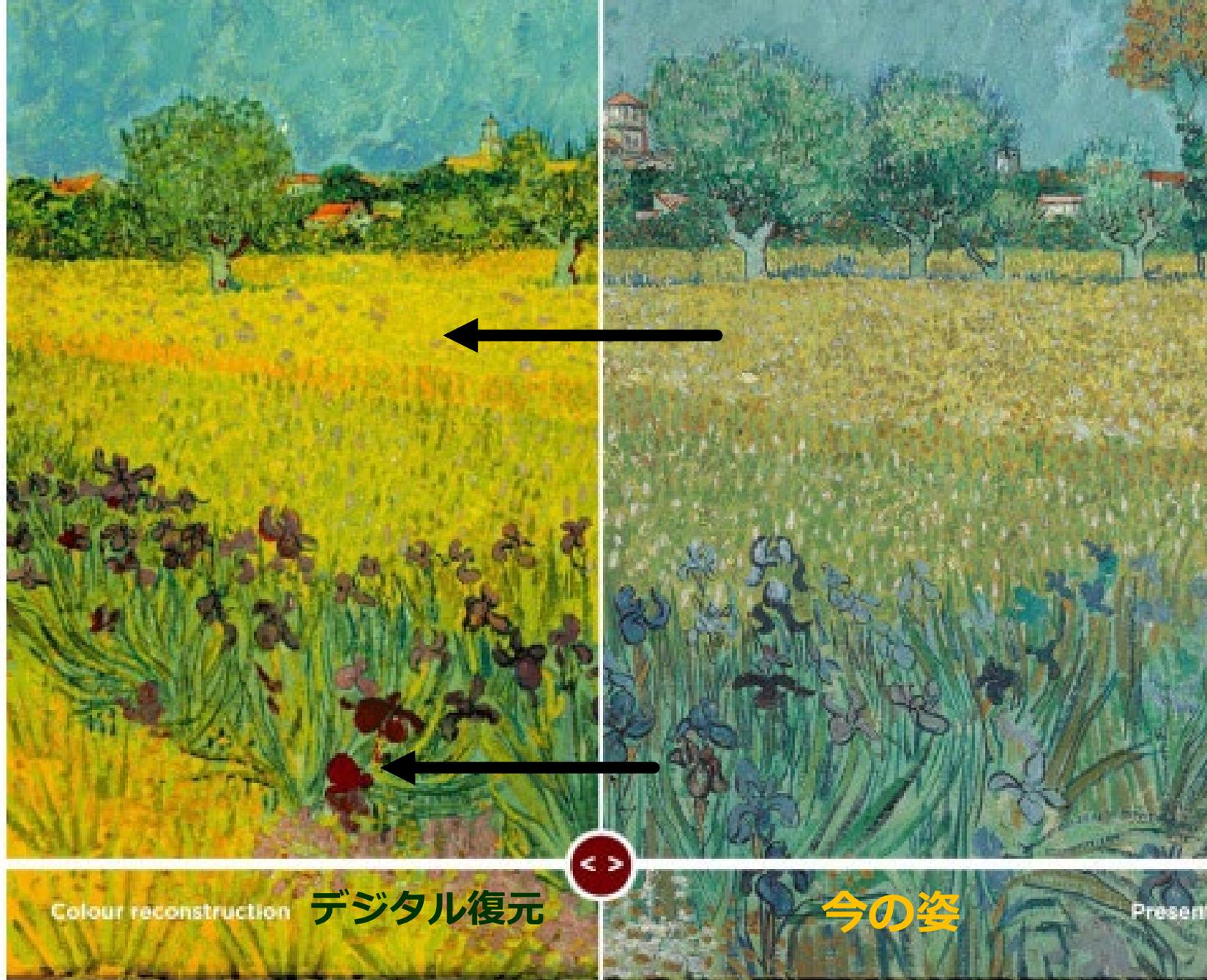
- ▶ ゴッホはエミールに宛てた手紙(622)で次のように書いています。

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'

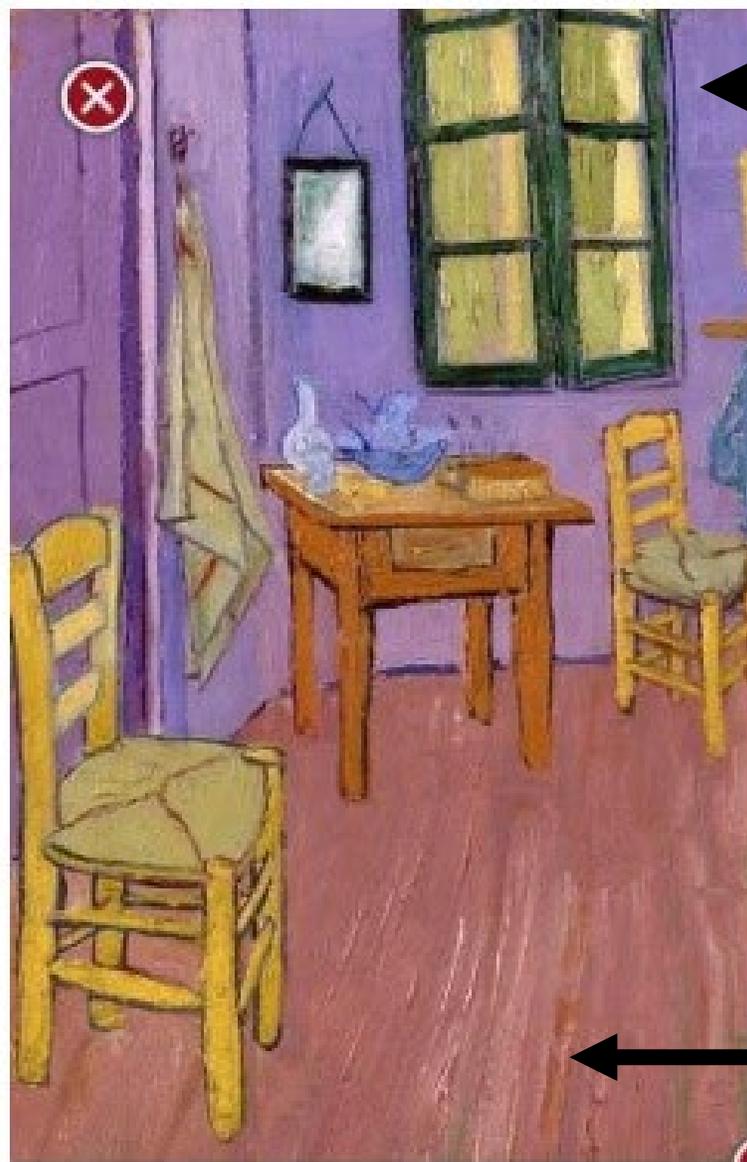
科学で復元した ゴッホの寝室の もとの色

▶ 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。」

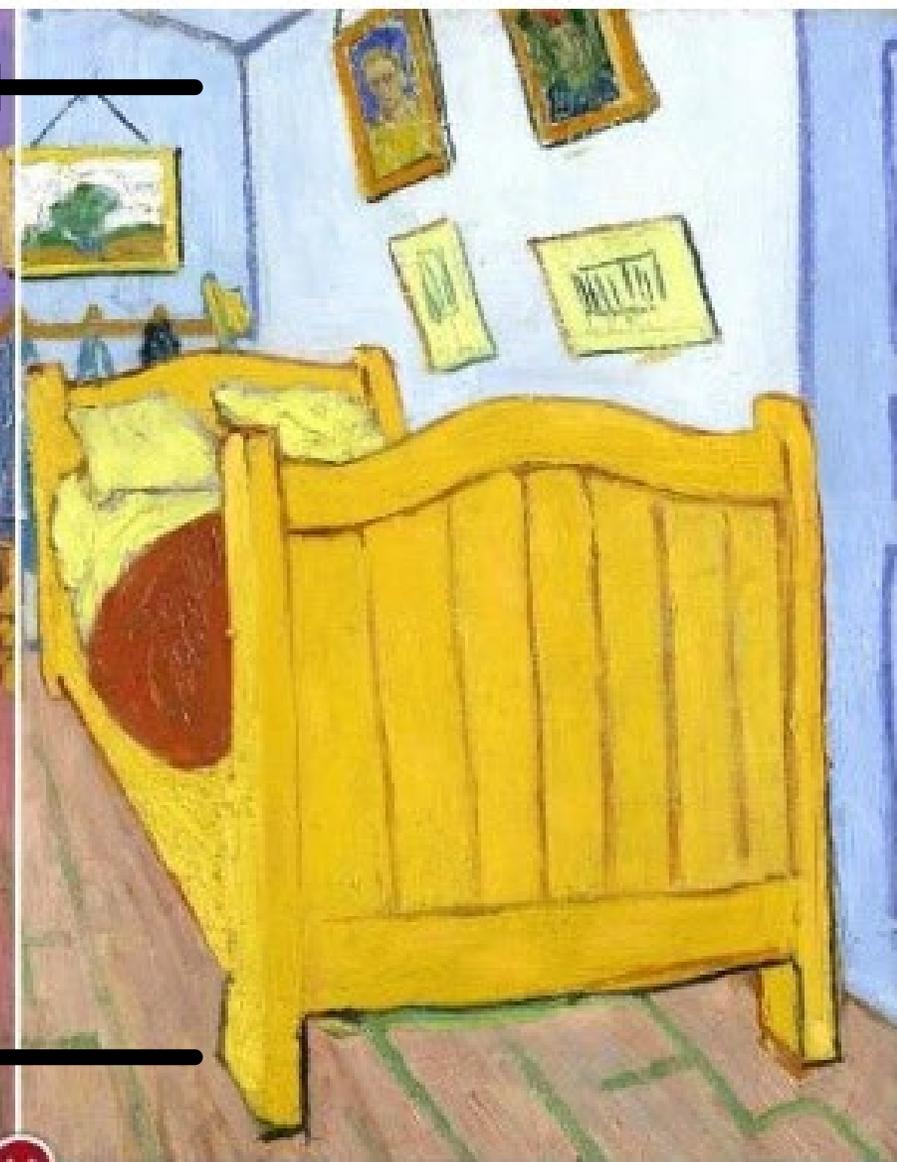
▶ しかし、今見る作品の壁は空色、床は薄い黄土色です。

▶ 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

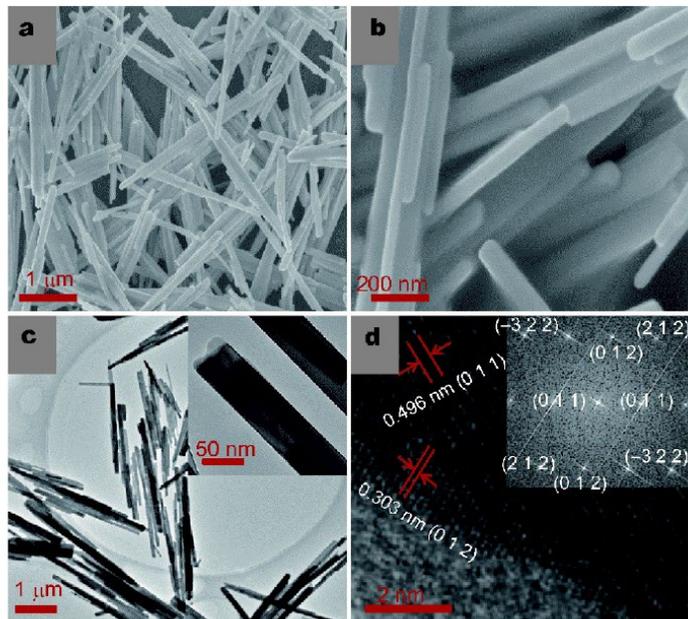
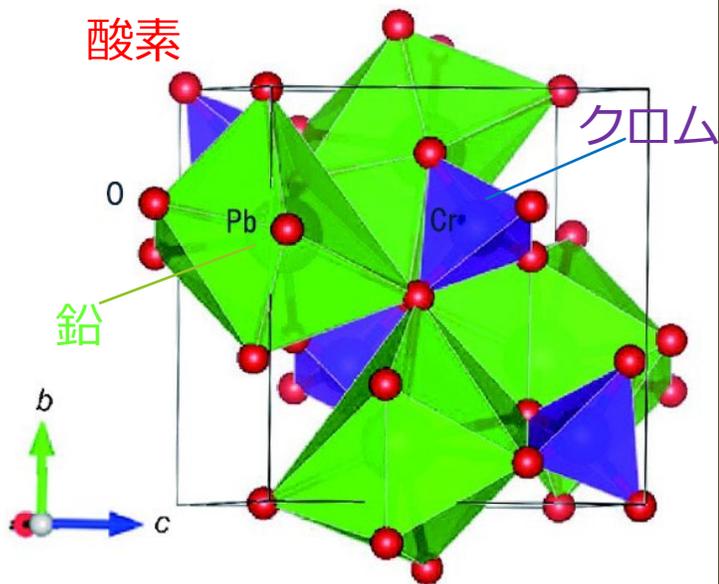
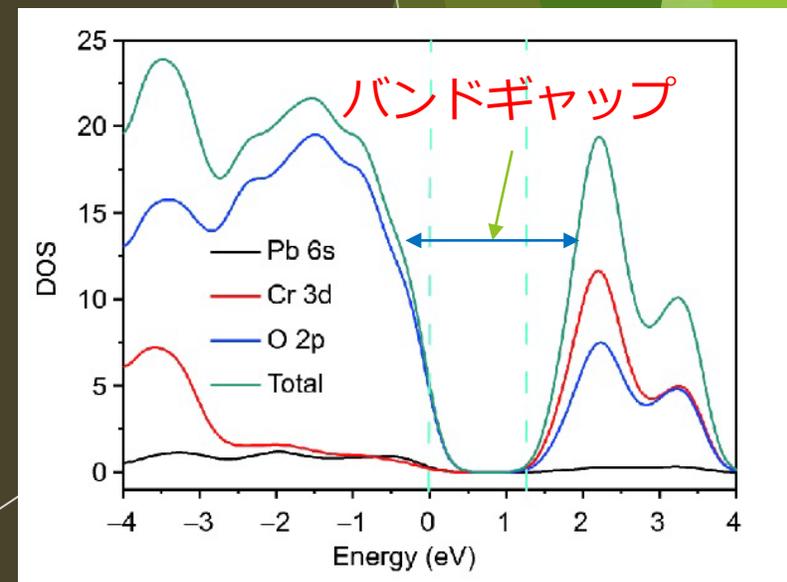
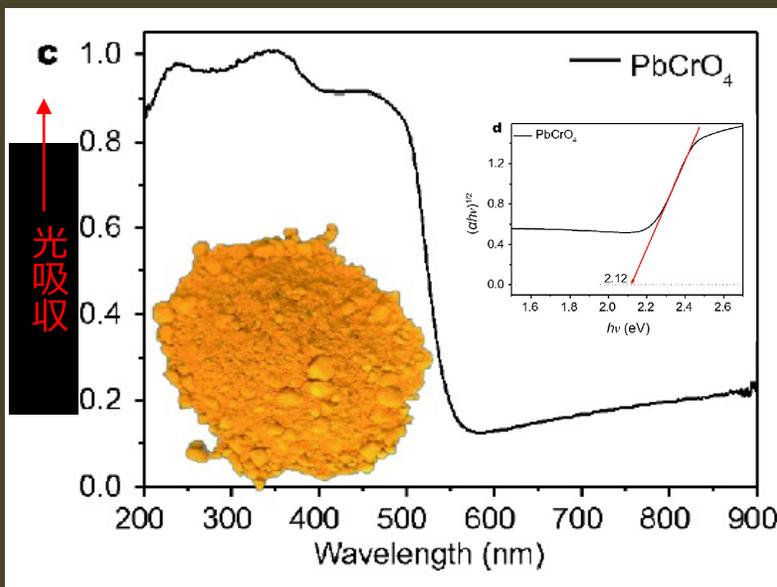
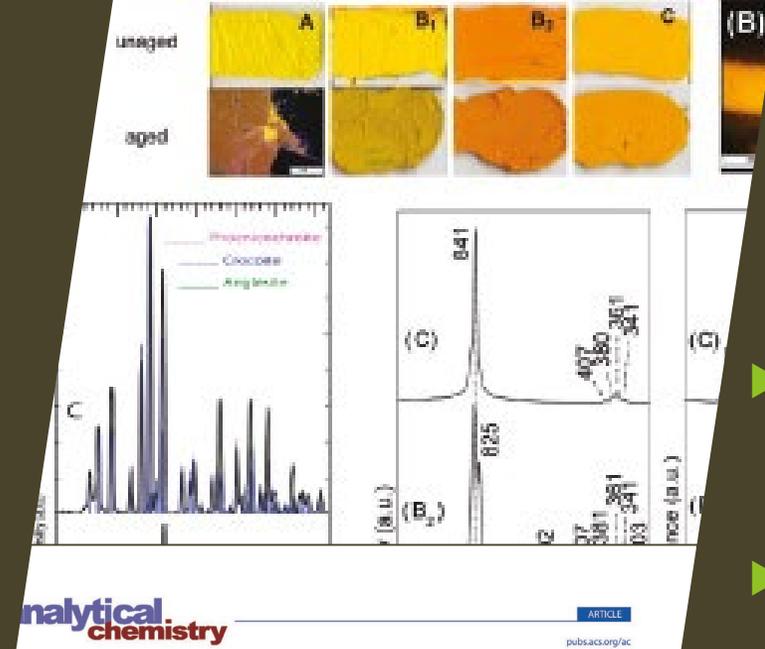


Figure 3 The FE-SEM images (a, b), low-resolution TEM image (c) and HR-TEM image (d) of the PbCrO_4 nanorods.



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 , $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$, または $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbO}$) 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。



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,^{1,5} Geert Van der Snickt,⁵ Koen Janssens,^{6,8} Wout De Nolf,⁵ Costanza Miliani,¹ Johan Verbeeck,¹ He Tian,² Haiyan Tan,² Joris Dik,³ Marie Raepont,^{4,5} and Marine Cotte¹

¹Dipartimento di Chimica and ²CNR di Scienze e Tecnologie Molecolari (CNR-ISTM), Università degli Studi di Perugia, via Elce di Sotto 8, I-06123 Perugia, Italy
³Department of Chemistry, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, B-2610 Wilrijk, Belgium
⁴Department of Physics, Electron Microscopy For Materials Science (EMAT), University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, B-2020 Antwerp, Belgium
⁵Department of Materials Science and Engineering, Delft University of Technology, Mekelweg 2, NL-2628CD Delft, The Netherlands
⁶Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, CNRS UMR171, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 Quai François Mitterrand, F-75001 Paris, France
⁷European Synchrotron Radiation Facility, Polygone Scientifique Louis Néel -6, rue Jules Horowitz - F-38000 Grenoble, France

ABSTRACT: On several paintings by artists of the end of the 19th century and the beginning of the 20th Century a darkening of the original yellow areas, painted with the chrome yellow pigment (PbCrO_4 , $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$, or $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbO}$) is observed. The most famous of these are the various *Sunflowers* paintings Vincent van Gogh made during his career. In the first part of this work, we attempt to elucidate the degradation process of chrome yellow by studying artificially aged model samples. In view of the very thin (1–3 μm) alteration layers that are formed, high lateral resolution spectroscopic methods such as microscopic X-ray absorption near edge (μ -XANES), X-ray fluorescence spectrometry (μ -XRF), and electron energy loss spectrometry (EELS) were employed. Some of these use synchrotron radiation (SR). Additionally, microscopic SR X-ray diffraction (SR μ -XRD), μ -Raman, and mid-FTIR spectroscopy were employed to completely characterize the samples. The formation of Cr(III) compounds at the surface of the chrome yellow paint layers is particularly observed in one aged model sample taken from a historic paint tube (ca. 1914). About two-thirds of the chromium that is present on the surface has reduced from the hexavalent to the trivalent state. The EELS and μ -XANES spectra are consistent with the presence of $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vridian). Moreover, as demonstrated by μ -XANES, the presence of another Cr(III) compound, such as $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2$ [chromium(III) acetate hydroxide], is likely.

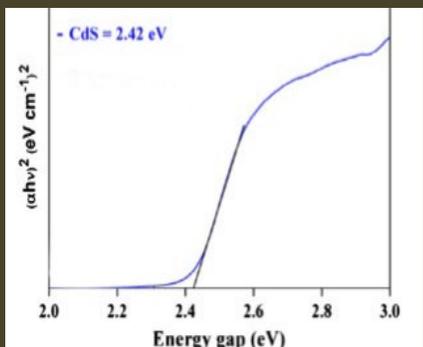
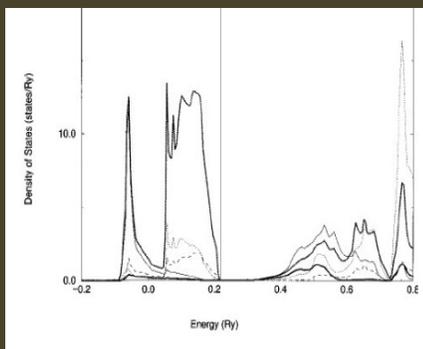
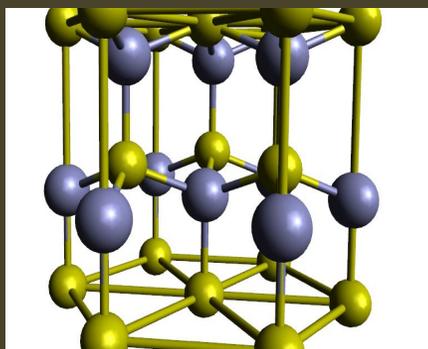
Recent years have seen a growing interest in paintings of the end of the 19th Century and the beginning of the 20th Century from the field of analytical chemistry dedicated to the conservation of works of art. Since the beginning of 19th Century, the industrial expansion has stimulated the development of synthetic pathways for many new materials, including various pigments such as chrome yellow, cadmium yellow (CdS), emerald green [$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$], viridian green ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), and lithopone white ($\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$). These new pigments were either synthetic, purer equivalents of the traditional pigments employed by painters in earlier periods or entirely new compounds, yielding brighter colors and providing new stylistic possibilities. Among these, chrome yellow pigments took an important position, outclassing, because of their brightness and opacity, the already existing yellow pigments [such as Naples

by V. van Gogh (1853–1890),¹ G. Seurat (1859–1891),² Turner (1775–1851),³ J. Constable (1776–1837),⁴ P. (1839–1906),⁵ C. Pissarro (1830–1903),⁶ and J. Ensor (1849–1929).⁷ It is also employed on a wider scale for industrial (painting of vehicles and air planes, road paint, and so on). Chrome yellow belongs to a class of pigments based on lead chromate (PbCrO_4 , yellow) and found in nature as mineral crocoite, lead chromate-oxide [$\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$], low-orange and found in nature as the mineral phos with structure $\text{Pb}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$, in which the lead oxide is replaced by redish shade or lead chromate sulfate ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$), which the sulfate compounds are employed to produce shades of yellow.^{8,9} At room temperature, PbCrO_4 and $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$ respectively, have a monoclinic and orthorhombic

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

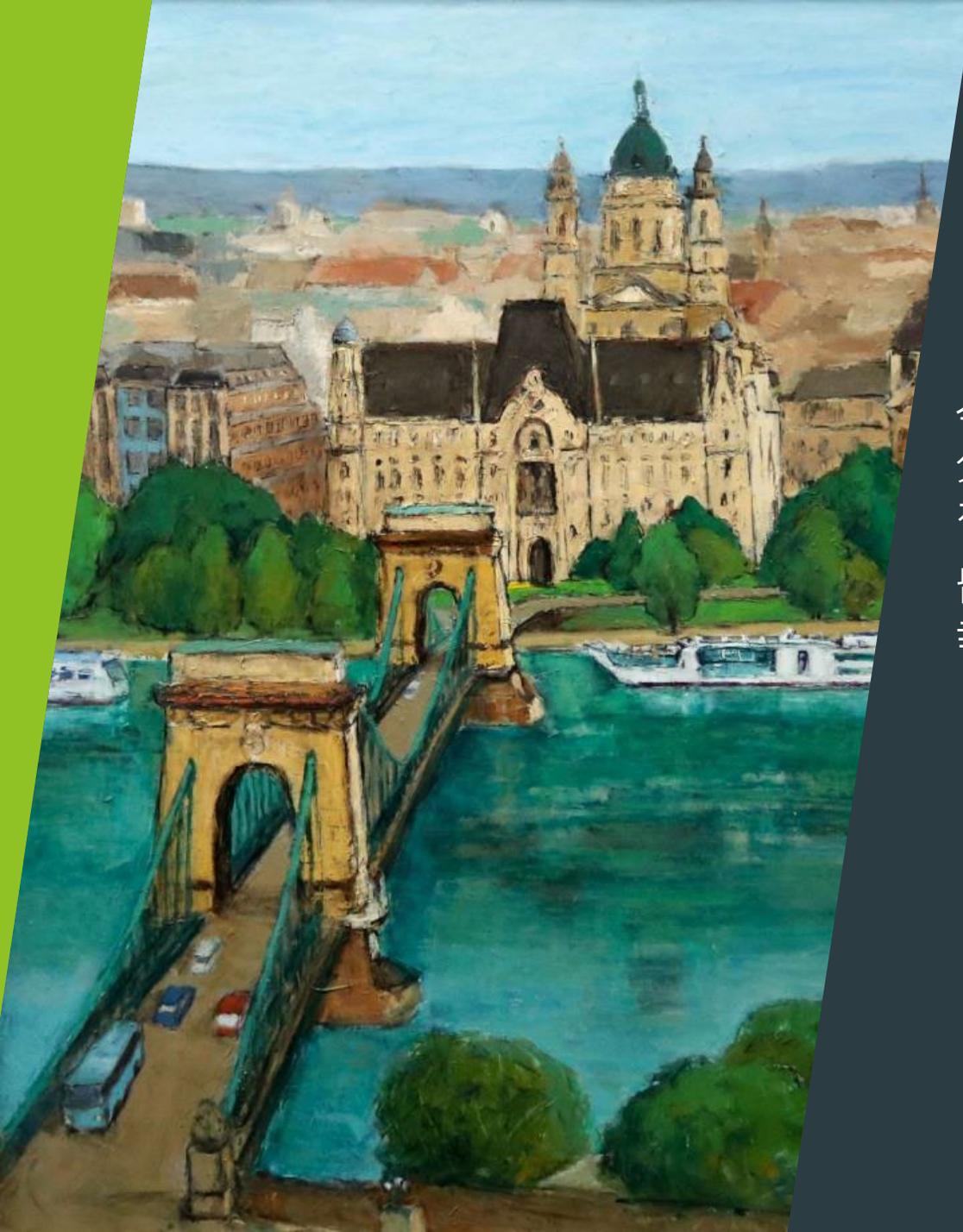


▶ 3価クロム クロムオキサイド



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
- ▶ 保存のためにニスを塗ると絵具と反応して変色・剥離の原因になる



終わりに

今回は、応用物理学の光物性・結晶工学分野の目で、絵画の色を見る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。