ホッとひといき

応用物理の目で視る絵画の色

佐 藤 勝 昭

まえがき

筆者は東京農工大学の教員になる前は1984 年まで日本放送協会（*NHK*）で放送技術の基礎研究をしていました。所属する基礎研所長の樋渡涓二さんは「視聴科学」という新分野を作り出した方でしたが、同時に洋画家で、公募展「日府展」を運営する日本画府の理事でした。筆者は彼のすすめで、東京都美術館で開催される日府展に油絵を出品、現在に至っています。

日府展では関連事業として、筆者と洋画部長の塚田稔さん（玉川大学名誉教授、元脳科学センター長）とで、市民講座（美術館講堂で開催）を開催しています。筆者は、「絵の具の科学」（2013 年）、「スケッチの楽しみ」(2015 年)、「絵画技法と画材のはなし」(2017 年)、「材料科学から読み解く北斎ブルー」（2018 年）、「材料科学から絵画を読み解く～ゴッホの作品を例として～」(2019 年)などを担当しました。

講演に使ったスライドは筆者の Web サイトで公開しています。それが元応用物理学会会長で豊田工業大学学長(当時)の榊弘之先生の目にとまり、2019 年 6 月 6 日に同大学の大学院教養科目「科学・技術と人間・社会」の 1 コマとして「アートを科学する」という講義を行いました。本稿は、この講義内容に沿って書いたものです。

ヒト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。

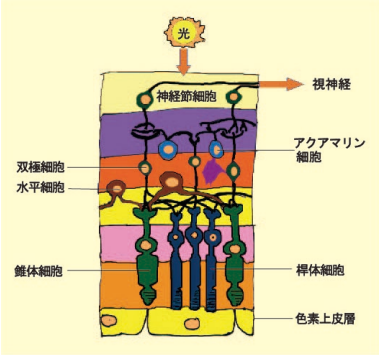

図 1　網膜の細胞構成の模式図
出典：佐藤勝昭「理科力を鍛える Q&A」

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、正確には赤ではありません。赤は γ と ρ の刺激から脳神経系の情報処理によってつくりだされていると考えられます。

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。本稿では、「絵画の色」ということで、絵の具の色を中心に、お話を進めたいと思います。

光の三原色・色の三原色

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、光の三原色が使われます。

一方、カラープリンタのカラーインクは色の三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色混合と呼ばれます。

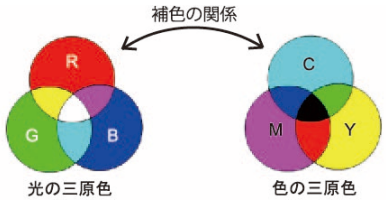

図 3　光の三原色と色の三原色
出典：佐藤勝昭「理科力を鍛える Q&A」

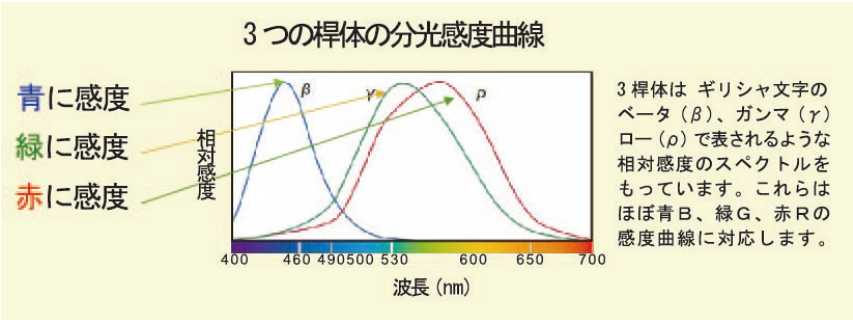

図 2　網膜の 3 つの桿体の分光感度曲線
出典：佐藤勝昭「理科力を鍛える Q&A」

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」

着色材	展色材
無機顔料	固着材
天然無機顔料	アラビアゴム（水彩）
合成無機顔料	膠（日本画）
有機顔料	乾性油（油彩）
アゾ顔料	アクリル樹脂（アクリル）
多環顔料	溶剤
レーキ顔料	水
染料を不溶化	テレピン油
	ペトロール

絵の具の成り立ち

絵の具の成分は、表 1 に示すように、大きく分けて着色剤と展色剤から構成されています。着色剤は顔料とも呼ばれ、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剤で、その成分は固着材と溶剤です。固着材は、水彩、油彩、日本画、アクリルなどによって異なります。

図 4 は絵の具の構成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ることがおわかりでしょう。

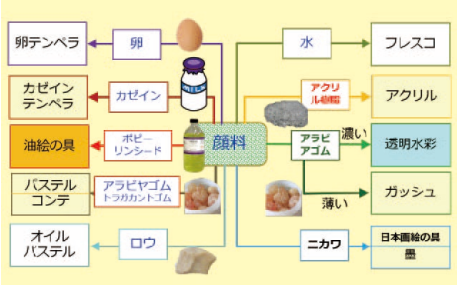

図 4 絵の具の成り立ちの図解
（ホルベイン工業技術部：「絵具の科学」に基づく）

無機顔料の着色の仕組み

(a)半導体の選択吸収

応用物理学会のメンバーにはおなじみの半導体が顔料になることはご存じでしょうか。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、半導体の色は吸収された色の補色です。

光スペクトルに半導体の吸収波長領域を重ねたものを図 5 に示します。

無機 EL に用いられる硫化亜鉛（ZnS）のバンドギャップ E_g 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。

絵の具のジンクホワイトという白色の顔料は、酸化亜鉛(ZnO)という半導体で E_g は 3.2eV です。

硫化カドミウム（CdS）では E_g=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。カドミウムイエローの顔料はまさにこの CdS なのです。

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。

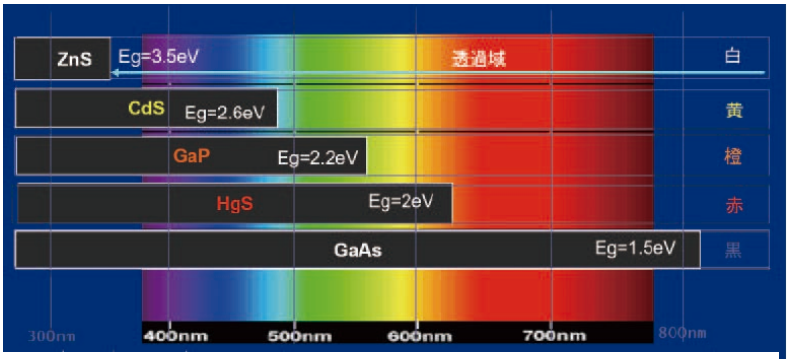

図 5　半導体のバンドギャップと透過波長の範囲

ゴッホのヒマワリの絵に使われている黄色の絵の具はクロムイエローです。この顔料はクロム酸鉛 $PbCrO_3$ という 2.12eV 付近に E_g 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、クロムの 3d 軌道と鉛の 6s 軌道の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。

クロムイエローは、鉛と 6 価クロムを含むため毒性が強く、現在では市販されておらず、安全性の高いパーマネントイエローが使われます。

(b)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 $^4A_2(e^4t_2^3)$から、励起状態 $^4T_2(e^3t_2^4)$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 $^4T_1$ 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。

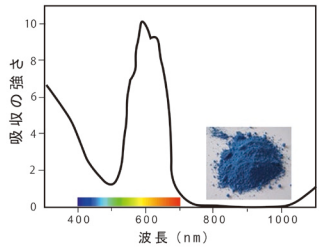

図 6　$CoAl_2O_4$における Co^{2+}の配位子場吸収スペクトル

有機顔料の着色のしくみ

有機顔料は、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：アゾ顔料に比し高い耐久性をもちます。多環縮合系顔料のうちアソ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。

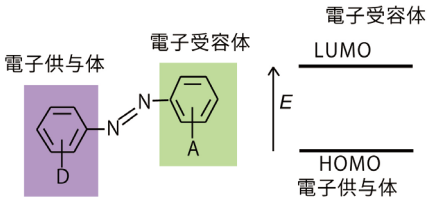

図 7 アゾ顔料の電子構造と光学遷移

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。

このうち銅フタロシアニンは青～緑の有力な顔料です。この場合は、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なので、塩化バリウム，タンニン酸，モリブデン酸などを作用させて不溶化して顔料として用います。

油絵と水彩の乾燥のちがい

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

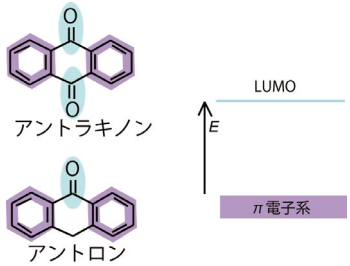

図 8 多環顔料の電子構造

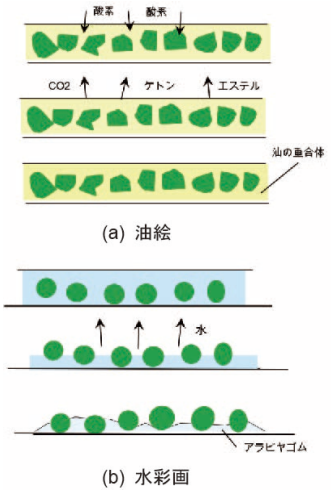

図９　絵の具の乾燥
(a) 油絵、(b) 水彩
（ホルベイン工業技術部：「絵具の科学」に基づく）

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。

葛飾北斎の用いた青色色素

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であることが明らかにされています。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

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（インディゴ）、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。

図 10 には、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。

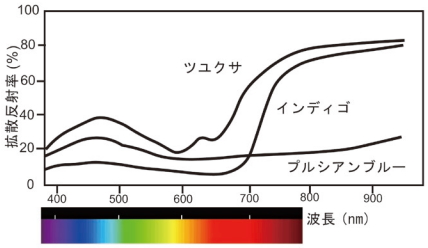

図 10　浮世絵版画に使われる色素の拡散反射スペクトル（下山 進・下山 裕子：文化財情報学研究　第 14 号 63 による）

(1) ツユクサの青色のメカニズム

ツユクサ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。その後、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説が提唱されました。また、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。配位子から Mg イオンへの電荷移動遷移が赤領域の吸収をもたらしていると考えられます。

図 11 ツユクサ

(2) アイのもたらす色（インディゴ）

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。

図 12 アイ

日本の伝統的な色としては、藍に少量の黄の染料を加え、緑がからせたものを藍色と呼びます。藍のみで染めた色は伝統的に縹(はなだ)色と呼ばれます。

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。 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。

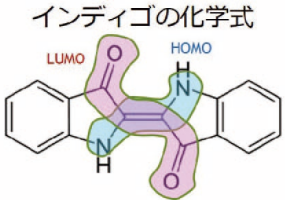

図 13　インディゴの分子軌道

(3) プルシアンブルー

1704 年ごろベルリンの染料業者のディースバッハの同室にいたディッペルが、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。

ディッペルの渡したアルカリは、動物の組織の乾留で製造したもので、不純物が含まれていました。動物の組織には、窒素を含む有機化合物と赤血球に由来する鉄分が含まれ、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由来の色素だったのです。

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。プルシアンブルーは鉄のシアン化物($Fe^{III}{}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 15H_2O$)です。図 14 に示すように Fe^{2+}と Fe^{3+}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。

電子は金属に集まり、Fe^{2+}と Fe^{3+}の間を容易に移動できます。プルシアンブルーでは $Fe^{2+}-Fe^{3+}$間の電荷移動遷移による強い光

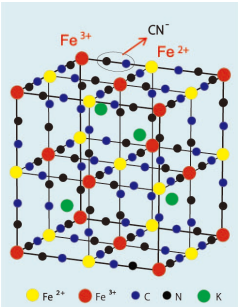

図 14 プルシアンブルーの結晶構造

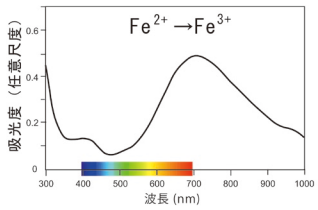

図 15　Fe^{2+}–Fe^{3+}電荷移動遷移吸収のスペクトル

吸収帯が波長 700nm 付近に生じ、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。

プルシアンブルーが版画の色材として適している理由

葛飾北斎の「富嶽三十六景」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。

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（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、コウゾを原料にした奉書が使われています。繊維が長く強靭で破れにくいからです。図 16 に模式的に示すように、和紙には繊維と繊維の絡み合いによる空孔があり、ここ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、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、北斎ブルーをもたらしたのです。

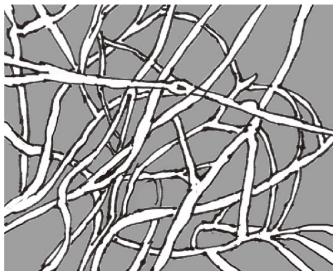

図 16 和紙の繊維の絡み合い

科学が解明したゴッホの作品の変色

ゴッホ(1853～1890)は、日本人にとってもっとも親しみのある外国画家です。しかし、現在私たちが目にするゴッホの油絵は、元の色からすっかり変色していたのです。

アムステルダムにあるゴッホ美術館では、ゴッホの絵画の元の姿を明らかにするため、REVIGO プロジェクトを立ち上げました。

画面から取り出した微小な試料に対し蛍光 X 線解析装置などを使って、絵の具の成分を同定するとともに、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絵の具を再現しました。

この絵の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ィジタル復元されました。

「イリス畑」のディジタル復元

ゴッホはエミールに宛てた手紙(No.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。」

作品の今の姿を図 17 に掲げます。草原は黄色い海とは言えませんし、アイリスも青色です。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したが、この色は完全に褪色していました。褪色したり変色したりした色をディジタル復元すると鮮明になりました。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。復元された画像は、REVIGO の HP を参照してください。

(https://www.vangoghmuseum.nl/en/knowledge-and-research/research-projects/revigo/research-results-revigo-paintings)

図 17 ゴッホ「アルル近郊のイリス畑」
(https://www.aflo.com/ja/contents/87556500)

高校生から嬉しいメール

「佐藤先生、はじめまして 私は兵庫県の高校 1 年生です。今日、researchmap で偶然、先生の「絵の具の科学」という PDF を拝見しました。

私は高校では絵画部に所属しており、はじめての油絵に四苦八苦しながら日々絵を描いています。

そして青色が好きな私は、青い画面の絵をたくさん描いています。しかし今描いている絵がどうしても暗くなってしまうのが不思議で、どうすれば思うような色が出るのか悩んでいました。

そんな時、偶然先生の「絵の具の科学」に辿り着き、「透明色」と「不透明色」という概念を知り、謎が解けました。私は今まで透明色の色同士を混ぜながら塗っていたのです。なるほど、と合点がいき、また、絵の具や油絵の奥深さを知ることができました。

そして絵を描くことが好きな自分ですが、理系・文系では、芸術を選択できない理系に進みたいという気持ちに悩みがありました。しかし、佐藤先生のお陰で、科学的に絵画を分析するということから、理系と絵画の相性の良さを発見しました！

どうしてもこの感動を先生に伝えたく、送らせていただきました。これからも佐藤先生のご活躍を祈っております。」

むすび

本誌編集部の依頼を受けて、物理と化学の両方面から見た 絵画について”やわらかい記事”を書きました。

私は画家であると同時に応用物理学研究者なので、以前から、絵の具の科学について調べていましたから、軽い気持ちお受けしたのですが、内容が文献やネットの受け売りになってしまいました。

読者の皆様も、美術館で絵画を鑑賞するとき、ちょっと応用物理の目で視てみるのも面白いのではないでしょうか。

Profile

佐藤　勝昭
（さとう　かつあき）
東京農工大学名誉教授
1966 年京都大学大学院工学研究科修士課程修了、1978 年京都大学博士(工学)
1966－1984　日本放送協会
1984－2007　東京農工大学
2007－2018　(国研)科学技術振興機構

1970 日府展洋画部初出品
現在　(一社)日本画府(日府展)理事・総務部長
日府賞，東京新聞賞，中日賞他
1974 から 2018 まで個展 16 回