

油絵具等のレーザー励起発光

三好正毅

(1985年6月28日受理)

Laser-Induced Fluorescence of Oil Colors and Other Materials for Painting

Tadaki MIYOSHI

Fluorescence spectra have been investigated for oil colors using a pulsed nitrogen laser ($\lambda=337.1$ nm, pulse duration=5 ns) in order to apply a laser-induced fluorescence technique to identification of pigments in oil paints. Fluorescence spectra using the laser are compared with those using a mercury lamp. The nitrogen laser is more suitable than the mercury lamp for identification of pigments. Effects of secular change and exposure to intense light on fluorescence spectra are examined. These effects are not so serious for identification of pigments. Fluorescence spectra of poppy oil, glue and casein are also reported.

1. はじめに

絵画に用いられている顔料や顔料定着用接着剤の分析には種々の方法が用いられている¹⁾。これらの方法は破壊的方法と非破壊的方法に分けられるが、筆者は非破壊的方法の一種であるレーザー励起発光法を用いて、油絵具²⁾³⁾、日本画絵具⁴⁾の顔料を同定する試みを行っている。また、油絵具用の溶き油⁵⁾や日本画用のニカワ⁴⁾の発光測定も行った。

この論文では、主として油絵具について、励起源として窒素レーザーを用いた方法と水銀ランプを用いた方法との比較やレーザー励起発光法の問題点について述べる。

2. 測定方法

図1にレーザー励起発光法と通常の発光法を比較したものを示す。なお、この図では試料は透過型配置になっているが、実際には反射型配置を用いている²⁾。両発光法は基本的には同様であり、試料に光を照射し(試料を励起し)、試料から出てくる光(発光)のスペクトルを測定する。両発光法の違いは、レーザー法の場合はパルス光(持続時間の極めて短い光)を用いており、一方、通常法の場合は連続光を用いていることである。ただし、レーザーの種類によっては連続光を出すものもあるが、ここで用いた窒素レーザーは持続時間が約5 ns(2億分の1秒)のパルス光を出す。通常の光源を用いてこのような短いパルス光を出すのは困難であ

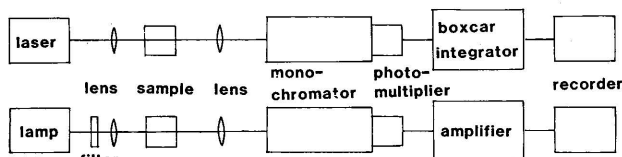


図1 レーザー励起発光法と通常の発光法の比較

る。

レーザーからのパルス光のくり返しは1秒間に4パルス程度、レーザー光のピーク強度は試料面上で約 100 kW/cm^2 程度である。通常法の場合は数 10 mW/cm^2 程度であるので、通常法に比べて光強度は非常に強いが、持続時間が短いので、平均すると通常法の場合と同程度になる。レーザー光のピーク強度が強いので発光強度も強く、微弱な発光しか示さない試料についても測定が可能である。

パルス光を試料に照射すると、試料からの発光もパルス光となる。ボックスカー積分器を用いて、このパルス光の各時刻におけるスペクトルを記録すると時間分解スペクトル(図3, 6)が得られる。しかし、発光パルス全体を時間的に積分した時間積分スペクトルのほうが測定が容易であるので、主として時間積分スペクトルを測定し、時間分解スペクトルは特に必要な場合のみに限った。以下、特にことわらない限り、発光スペクトルは時間積分スペクトルである。

ところで、励起光の散乱光が分光器に入ると、発光と重なってスペクトルの形が変わってしまう。レーザーを用いた場合には以下のようにして、散乱光の影響を除くことができる。レーザーからはある一つの波長の光のみが出ており、窒素レーザーの場合は 337.1 nm (紫に近い紫外線) である。発光は励起光よりも波長が長いので、短波長の光をカットし、長波長の光を通すカットフィルターを分光器の入口に入れてやればよい。図1には描いていないが、実際には 390 nm よりも短波長の光をカットするフィルターを入れている。一方、通常の光源からは種々の波長の光が出ているので、ある波長の光のみ(水銀ランプの場合は 365 nm) を通すバンドパスフィルター(または分光器)を用いている。それでも、ある程度は他の波長の光が混入するので、カットフィルターを分光器の入口に入れても、散乱光の影響を完全に除くことはできない。したがって、通常の光源を用いて微弱な発光を測定するのは困難である。

試料として、油絵具や溶き油等をアルミ板にぬりつけたものを用いた。試料は、光の影響をさけるために、密閉型のスチール製収納棚に入れて保管した(年間平均気温は約 20°C)。実際の絵画は光にさらされているが、光の影響が入ると複雑になるので、暗所保管の試料について調べ、光による顔料の変退色については別途調べた。

なお、ここで用いた絵具等の製造会社は以下の通りである。

油絵具：マツダ(ジンクホワイトはホルベイン)

溶き油：ホルベイン

ニカワ(液体)：ローラン商会

カゼイン(牛乳製)：半井化学薬品

3. 測定結果

3.1 油絵具

既報²⁾で述べたように、異なる顔料を使用した絵具は異なる発光スペクトルを示す。表1に

表 1 油絵具の発光のピーク波長

油 絵 具	窒素レーザー励起		水銀ランプ励起	
	新	4年間保管	新	4年間保管
ジンクホホワイト	385 nm	385 nm	390 nm	390 nm
カドミウムイエロー	520	520	580	550
カドミウムレッド	600	600	620	630
パーミリオン	600	610	620	620
スカーレットレーキ	640	620	630	620
カーマインレーキ	640	640	640	640

代表的な油絵具の発光ピーク波長を示す。左から2番目の列が新しい絵具の発光ピーク波長である。同一のピーク波長を示す絵具もあるが、スペクトルの形や発光強度が異なっているので、このような場合でも、発光スペクトルから顔料を同定することが可能である。ところで、実際の絵画は、一般に、かかれてから年月がたっているので、長い期間の間に発光スペクトルがどの程度変化するかを調べる必要がある。発光スペクトルの経年変化の一例として、カドミウムレッドの場合を図2に示す。レーザー励起(実線)の場合、暗所に4年間保管した古い絵具では500 nm 付近に新しい発光が現われている。この発光は油絵具中の溶き油からの発光である。溶き油の発光については3.2で述べる。顔料からの発光は長波長側に尾を引き、幅がやや広がっている。この長波長側のすそは外因性の発光によると考えられる。外因性の発光とは、顔料固有の発光ではなく、顔料中の不純物や欠陥が関与した発光である。したがって、古い絵具の発光における長波長側のすそは顔料中の欠陥等に起因すると考えられるが、現段階では良くは分らない。水銀ランプ励起(破線)の場合、発光ピークが長波長側にずれている。また、古い絵具のほうが発光強度が強く、約2倍になっている。したがって、レーザー励起の場合の長波長側のすそが水銀ランプ励起の発光のピークに対応していると考えられる。

このことを確かめるために時間分解スペクトルを測定した。図3に測定結果を示す。励起後時間が経過すると長波長側のすその強度が相対的に強くなって行く。図3の結果は、ピーク付

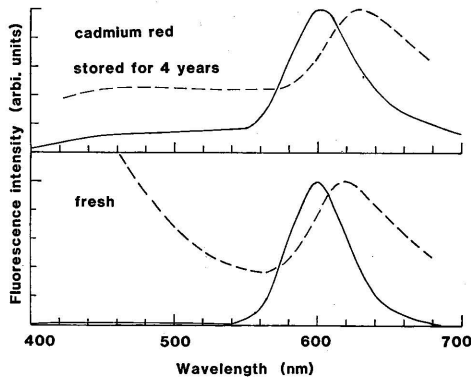


図2 カドミウムレッドの発光スペクトルの経年変化。下段はアルミ板にぬった直後、上段はぬってから4年間暗所保管したもの。実線は窒素レーザー励起で、新旧絵具の発光のピーク強度はほぼ等しい。破線は水銀ランプ励起で、古い絵具のピーク強度は新しい絵具の強度の約2倍。

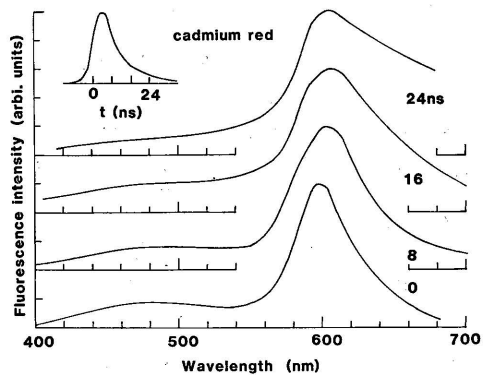


図3 4年間暗所保管したカドミウムレッドの発光の時間分解スペクトル。図の左上はピーク波長(600 nm)における発光の時間波形。

近では発光の減衰時間が短く、すその発光（外因性の発光）は減衰時間が長いためであるとして説明できる。励起後時間がたつと、ピーク付近の発光ははやく減衰してしまい、減衰の遅いすその発光の強度が相対的に強くなる。波長を変えて発光の減衰時間を測定すると、減衰時間の波長依存性は上に述べた通りであった。連続光（水銀ランプ）励起の場合には減衰時間の長い発光が強く観測されるので、長波長側のすそのところにピークを持つようになったと考えられる。したがって、水銀ランプ励起発光の場合には、外因性発光を観測していると考えられる。一方、レーザー励起発光の場合には顔料固有の発光が主であると考えられる。不純物や欠陥は絵具の製造会社等によって異なると思われるので、レーザー法のほうが通常光（水銀ランプ）励起の場合⁶⁾よりも顔料同定に適している。

これまで述べた古い絵具は暗所保管したものであったが、光の影響を調べるために、レーザー光強度を測定時の100倍（ピーク強度約10 MW/cm²）にして10分間照射したものの発光スペクトルを測定した。結果を図4に示す。新しいものも古いものも、照射後は長波長側のすその強度が強くなっている。またいずれの場合もピーク強度は照射前の約1/2に減少した。図4の結果は、強光照射によって顔料が退色し、外因性発光を引き起す欠陥等が増加したことを示している。なお、照射光強度を測定時の10倍にした場合には、発光スペクトルの変化は観測されなかった。

以上、カドミウムレッドについて述べたが、比較のためにスカーレットレーキの場合を図5～7に示す。全般的な結果はカドミウムレッドの場合と同様である。古い絵具は長波長側にすそを引き（図5）、時間分解スペクトルにおいて励起後時間が経過すると、すその発光強度が相対的に強くなる（図6）。また、強光照射後のものも、すその強度が強くなる（図7）。一方、カドミウムレッドとの相違点として、スカーレットレーキにおいては、レーザー励起と水銀ランプ励起の場合とでスペクトルがあまり変わらないことがあげられる（図5）。これは、カドミウムレッドが無機顔料であるのに対し、スカーレットレーキが有機顔料であるため、両者の発光機構が異なっていることによると考えられる。表1のジンクホワイトからパーミリオンまでが無機顔料であり、これらは励起方法によってピーク波長が異なっている。一方、スカーレ

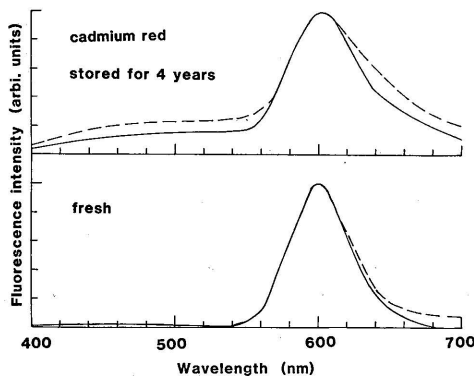


図4 カドミウムレッドの発光スペクトルにおよぼす強光照射の影響。下段は新しい絵具、上段は4年間暗所保管したもの。実線は光照射前、破線はピーク強度約10 MW/cm²のレーザー光を10分間照射したもの。新旧絵具とも、発光のピーク強度は強光照射によって、照射前の約1/2に減少する。

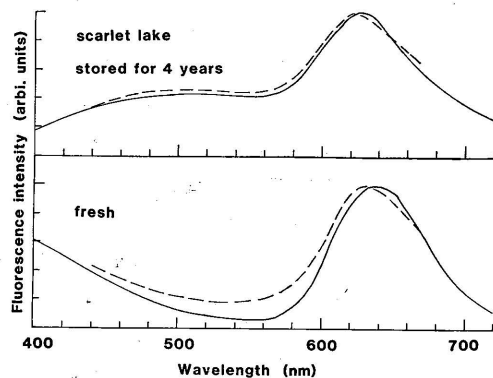


図5 スカーレットレーキの発光スペクトルの経年変化。下段は新しい絵具、上段は4年間暗所保管したもの。実線は窒素レーザー励起、破線は水銀ランプ励起。両励起方法とも、新旧絵具の発光のピーク強度はほぼ同じ。

ットレーキ以下の有機顔料は励起方法が異なってもピーク波長はほとんど変わらない。なお、表1のすべての絵具について、時間分解スペクトルや強光照射の影響を調べたが、一般的な結果はカドミウムレッドやスカーレットレーキの場合と同様であった。

さきに、時間分解スペクトルに関連して、発光の減衰時間のことを述べた。この減衰時間の顔料による違いを顔料同定に利用することが考えられる。たしかに、新しい絵具では発光の減衰時間が顔料によって異なっている³⁾。ところが、古い絵具では減衰時間はどの絵具でも似たような値になるので減衰時間は顔料同定に利用できない。一方、スペクトルのほうは、図2, 5, 表1に示すように、4年保管のものでもそれほど大きくは変化していないので、顔料同定に利用できる。

3.2 絵画用接着剤

顔料を画面に定着させる接着剤として、種々の材料が用いられている。ここでは油絵用の溶き油、日本画用のニカワ、テンペラ用のカゼインについて述べる。

油絵具中の溶き油からの発光は新しい絵具では弱い、古い絵具では強く観測される(図2, 5)。そこで、溶き油単独の発光スペクトルの経年変化を調べた。図8に溶き油としてよく用いられているポッピーオイルの発光スペクトルを示す。ポッピーオイルは最初は弱い発光しか示さないが、固化後時間が経過すると発光強度が強くなり、また、発光ピーク波長が長波長側に移動する。リンシードオイルも同様な経年変化を示す。これらの溶き油からの発光の経年変化については既に述べてある²⁾。

アルミ板に溶き油をぬって油膜をつくと新しいうちは油膜は無色透明であるが、古くなると黄色くなる。黄変した油膜の発光ピーク波長はほぼ450 nm以上である。通常、リンシードオイルは黄変し、ポッピーオイルは黄変しないとされているが、ポッピーオイルの場合も黄変するのを見出した。ただし、色はリンシードオイルの色よりも薄い。また、発光ピーク波長もポッピーオイルのほうが短波長である。固化後1年以上たつとピーク波長はほとんど変化しなくなり、ポッピーオイルが約500 nm、リンシードオイルが約550 nmとなる。

溶き油との比較のために日本画用ニカワの発光スペクトルを測定した。図9上段に測定結果を示す。ニカワの場合には経年変化はわずかである。また、古代、中世において良く用いられたカゼインの発光スペクトルも測定した。この場合は、粉末のままの状態で行った。図9下段に結果を示す。ニカワ、カゼインともタンパク質であるためか、スペクトルは良く似ている。

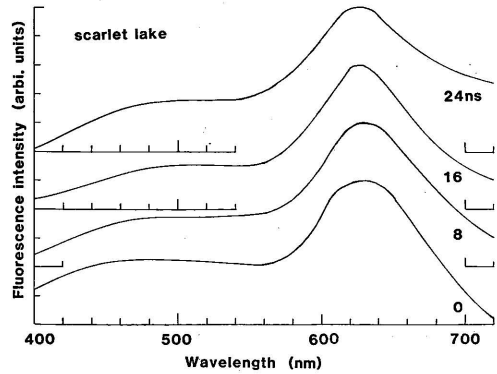


図6 4年間暗所保管したスカーレットレーキの発光の時間分解スペクトル

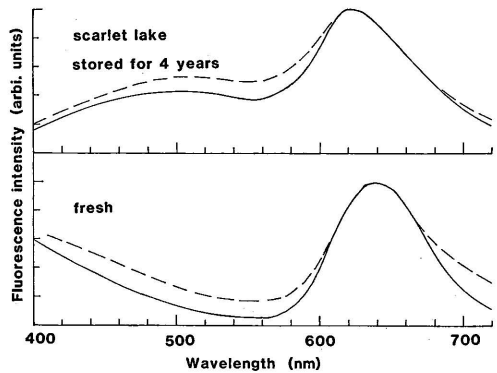


図7 スカーレットレーキの発光スペクトルにおよぼす強化照射の影響。下段は新しい絵具、上段は4年間暗所保管したもの。実線は光照射前、破線はピーク強度約10 MW/cm²のレーザー光を10分間照射したもの。新旧絵具とも、発光のピーク強度は強化照射によって、照射前の約85%に減少する。

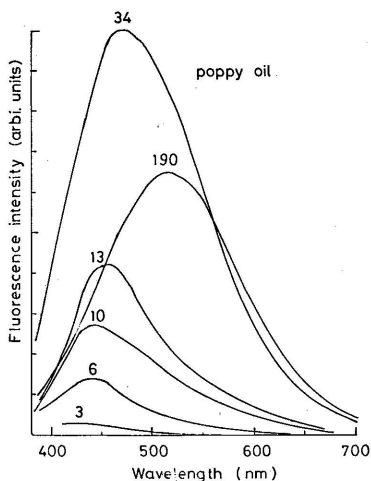


図8 ポピーオイルの発光スペクトルの経年変化。数字はアルミ板にぬってからの経過週。

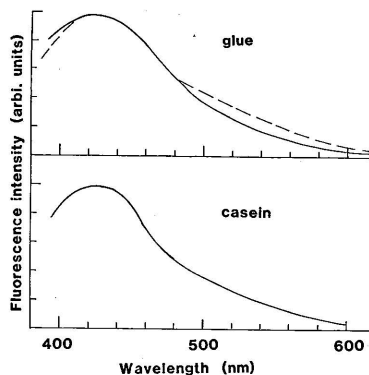


図9 ニカワ（上段）とカゼイン（下段）の発光スペクトル。ニカワの実線はアルミ板にぬった直後、破線は1.3年間暗所保管したものの。

4. おわりに

レーザー励起発光法は、通常の光源（水銀ランプ等）を用いた発光法と比べて次のような利点がある。

- 1) 微弱な発光が容易に測定できる。
- 2) 顔料中の不純物等の影響が小さいので、顔料同定に適している。

一方、レーザー励起発光法を用いて顔料同定を行う際の問題点は以下の通りである。

- 1) 顔料の経年変化の影響がある。
- 2) 顔料が光によって変退色する。
- 3) 油絵具中の溶き油からの発光が顔料からの発光に重なって現われる。

ただし、上記1)の影響は、4年間程度ではそれほど大きくない。2)の問題点は今後更に調べる必要があるが、顔料の場合は、染料と違って変退色はそれほど著しくないと考えられる。3)の溶き油からの発光は、赤色絵具に対してはそれほど大きい影響をおよぼさない。したがって、レーザー励起発光法は、顔料や他の絵画材料の非破壊的分析法として有用であると考えられる。

参考文献

- 1) 小口八郎：「古美術の科学—材料・技法を探る—」日本書籍（1980）
- 2) 三好正毅，池谷元伺：窒素レーザー励起による油絵具の発光と絵画の顔料同定への応用，古文化財の科学 **27**, pp. 1-7 (1982)
- 3) Miyoshi, T., Ikeya, M., Kinoshita, S. and Kushida, T.: Laser-Induced Fluorescence of Oil Colours and Its Application to the Identification of Pigments in Oil Paintings, Japanese Journal of Applied Physics **21**, No. 7, pp. 1032-1036 (1982)
- 4) 三好正毅：日本画絵具のレーザー励起発光，古文化財の科学 **29**, pp. 57-59 (1984)
- 5) Miyoshi, T.: Fluorescence from Oil Colours, Linseed Oil and Poppy Oil under N₂ Laser Excitation, Japanese Journal of Applied Physics **24**, No. 3 pp. 371-372 (1985)
- 6) de la Rie, E. R.: Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part 1), Studies in Conservation **27**, pp. 1-7 (1982)