

# 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

三好正毅・池谷元伺

(1982年11月27日受理)

Fluorescence of Oil Colors under N<sub>2</sub> Laser Excitation and Its  
Application to the Identification of Pigments and Dyestuffs

Tadaki MIYOSHI and Motoji IKEYA

A study of the fluorescence of oil colors subjected to pulsed laser excitation was made using an N<sub>2</sub> laser ( $\lambda=337.1$  nm, pulse duration  $\simeq 5$  ns) to measure the fluorescence spectra in various oil colors.

The fluorescence spectra (spectral shape, peak wavelength, and peak intensity) observed were different for different pigments. Therefore, these spectra can be used to identify pigments in oil paints. For instance, the pigments in the red parts of an oil painting can be determined by measuring their fluorescence spectra.

Consequently, oil painting forgeries can now be detected through this kind of pigment investigation since different pigments have been used in different times in history, and therefore produce distinctive spectra. The advantages of this laser-induced fluorescence method are that it is a non-destructive method and can be applied to pigments and dyestuffs.

## 1. はじめに

美術品の真贋判定は、長い間様式上の特徴をもとにしてなされてきた。これに対し、近年になってから種々の科学的方法が用いられるようになり、多くの成果があがっている<sup>1)</sup>。油絵の真贋を決定する場合には、使われている絵具の顔料を調べる。なぜなら、同じ色の絵具でも顔料は時代によって異なったものが用いられているからである。顔料を調べる方法には大きく分けて破壊的方法と非破壊的方法とがある。破壊的方法においては、絵画から微量の顔料を採取し、顕微鏡検査、X線回折分析、蛍光X線分析、中性子放射化分析、質量分析等によって顔料を同定する。一方、非破壊的方法にはX線撮影、赤外線照射検査、紫外線照射検査、可視光分光分析等がある。貴重な美術品を扱うのであるから非破壊的方法が望ましいが、得られる情報量は一般的に破壊的方法のほうが多い。しかしながら、いくつかの非破壊の方法を組合せるこ

とにより、絵に手を加えないで真贋判定ができると考えられる。

ところで、近年、レーザーを用いて物質の発光を測定することにより、その物質の性質を明らかにする研究が盛んにおこなわれている<sup>2)</sup>。著者のうちの1人(三好)は、これまで、半導体の発光の研究をおこなってきた<sup>3),4)</sup>。半導体に強いレーザー光を照射すると、半導体の種類によってそれぞれ異なる固有の発光が観測され、半導体中に含まれている不純物の影響をほとんど受けない。したがって、顔料として半導体を用いた油絵具の場合、レーザー光照射により、顔料に固有の発光スペクトルが観測されると考えられる。絵具の顔料としては他に有機色素を用いたものがあるが、この場合にも色素固有の発光が観測されることが期待できる<sup>5)</sup>。したがって、発光スペクトルを観測することにより、顔料の同定をおこなうことができると考えられる。つまり、可視分光分析法においては、顔料の反射スペクトルの違いを利用して顔料同定をおこなうのに対し、顔料の発光スペクトルの違いを利用して顔料同定をおこなうのである。

この論文では、窒素レーザーからの紫外パルス光(ごく短時間だけ持続する光)を用いて油絵具の発光スペクトルを測定し、同じ色の絵具でもスペクトルの形や発光強度等が異なっていることを確認した。更に、油絵にレーザー光を照射し、発光スペクトルを絵具のスペクトルと比較することによって顔料推定をおこない、新しい非破壊的方法であるレーザー励起発光法の実用の可能性を示した。

## 2. 測定方法

油絵具は主にマツダ専門家用油絵具を用い、アルミ板にぬりつけたものを測定用試料とした。図1に発光スペクトル測定装置の概略を示す。光源として用いた窒素レーザーは波長337.1 nmの紫外パルス光を出す。パルス光の持続時間は約5 ns(2億分の1秒)であり、1秒間に約4パルス放出される。この紫外パルス光をレンズで1 mm<sup>2</sup>程度のスポットに集光し、試料に照射した。レーザーとレンズの間には減光フィルターを入れ、レーザー光の強度を100 kW/cm<sup>2</sup>程度のピーク強度にした。この程度の光強度では顔料の変褪色は見られなかった。

試料からの発光はレンズで集光し、分光器に入れた。レーザーからの散乱光を取除くために

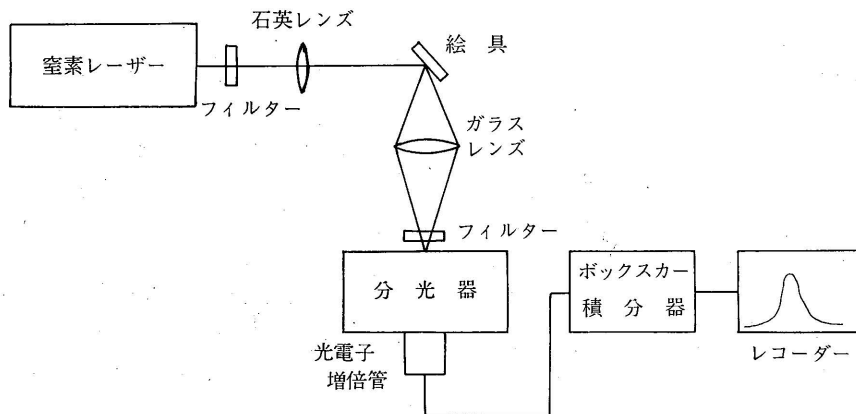


図1 発光スペクトル測定装置

分光器とレンズとの間に短波長カットの色ガラスフィルターを入れ、また、発光強度が強い場合にはそれに加えて減光フィルターを入れた。分光器を通った光は光電子増倍管で電気信号に変えた。この電気信号も持続時間の短いパルスであるので、そのままレコーダに入れても記録できない。そこで、ボックスカー積分器に入れて積分した。ボックスカー積分器は何発かのパルス信号を積算して平均化する能力があるので、信号の強度変動や雑音成分を減らすことができる。このようなパルスレーザーを用いた方法では、発光のピーク強度は強いので、暗室は不要であり、通常の照明のもとで測定できる。紫外線照射検査に用いられている水銀ランプを使った場合には暗室中で測定しなければならない。また、この場合には発光強度が弱いうえに、水銀ランプからもれた光が分光器に入るので、微弱な発光しか示さない絵具の発光を測定するのは困難である。

### 3. 測定結果

約40種類の油絵具について測定し、大部分の絵具で発光を観測した。図2に種々の色をした絵具の発光スペクトルを示す。これらの絵具のうち、ジンクホホワイト、カドミウムイエロー、カドミウムレッドが半導体顔料、バーミリオン(チント)、カーマインレーキが有機色素を用い

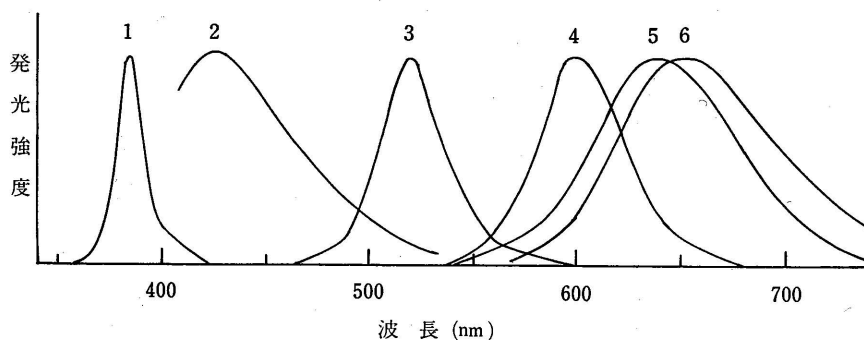


図2 窒素レーザー励起(波長 337.1 nm)による種々の油絵具の発光スペクトル・ピーク強度比は以下の通りである。

1. ジンクホホワイト(白, 200)
2. ウルトラマリン・ライト(青, 0.14)
3. カドミウムイエロー(黄, 1.4)
4. カドミウムレッド(赤, 1)
5. バーミリオン(チント)(赤, 0.04)
6. カーマインレーキ(赤, 0.2)

たものである。赤色の絵具は赤い色を出し、黄、青、白色となるにしたがって波長の短い光を出す。また、同じ赤色の絵具でもスペクトルの形、ピーク強度、ピーク波長が異なっている。他の色の絵具についても測定したが、顔料が異なると発光スペクトルも異なっているのが観測された。黄色、赤色絵具について、種々の顔料を用いたものの発光スペクトルを文献6で報告した。

図3に赤色絵具カーマインレーキの、製造会社の違いによる発光スペクトルの違いを示す。マツダ油絵具の発光ピーク位置がやや短波長側にずれているのを除いては、製造会社が違って

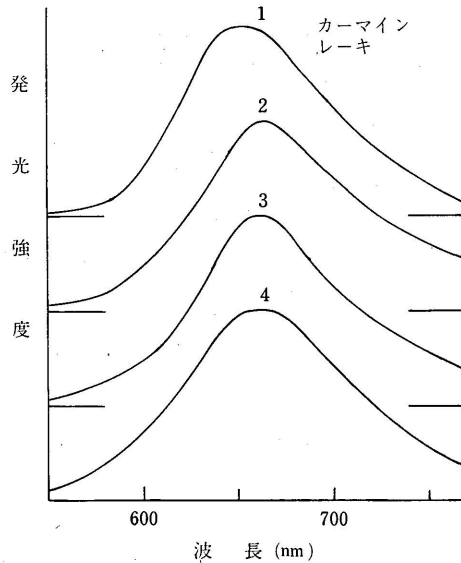


図3 赤色油絵具カーマインレーキの発光 製造会社の違いによる発光スペクトルの変化。

1. マツダ (図2と同じ)
2. マツダ・スーパー
3. アサヒ・クサカベ
4. ホルベイン

も発光スペクトルはほぼ同じである。他の顔料を用いた赤色絵具についても測定したが、少数の例外を除いては、製造会社が違うことによる違いは見られなかった。

何種類かの絵具を混ぜた場合の発光スペクトルも測定した。図4にカドミウムレッドと他の絵具(カドミウムイエローまたはウルトラマリン・ライト)を等量ずつ混ぜたものの発光スペクトルを示す。これらの場合にはそれぞれの発光がほぼ分離して観測される。一方、ピーク波

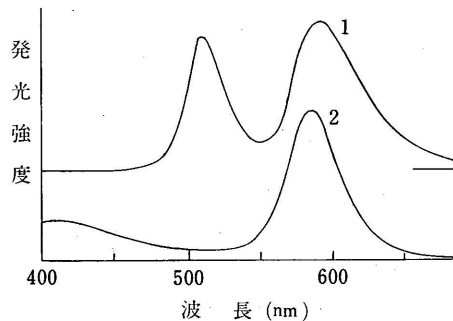


図4 2種類の油絵具をほぼ等量ずつ混色した場合の発光スペクトル

1. カドミウムイエローとカドミウムレッド
2. ウルトラマリン・ライトとカドミウムレッド

長が近いものを混ぜた場合には発光スペクトルが重なってしまう。しかし、この場合でも発光強度に違いがある絵具の場合には強く発光するものの発光が観測され、スペクトルの形は単色のときとあまり変わらない。

#### 4. 油絵の顔料同定への応用

第3節の結果を用いることにより、発光スペクトルから絵具の顔料が同定できる。図5に、1年2カ月前にかかれた油絵（バラの絵）に窒素レーザー光を照射したときの発光スペクトルを示す。スペクトル1, 2はバラの花ビラの部分（赤色）の発光である。両スペクトルとも、2つの発光ピークが観測される。図2と比較すると、短波長のピークがジンクホワイト、長波長のピークがそれぞれカーマインレーキとパーミリオン（チント）の発光とほぼ一致する。このことから、花ビラの部分には上記の絵具が使われていると推定される。スペクトル3はテーブルの部分（暗赤色）の発光である。この場合もスペクトル2と似た2つの発光ピークが観測される。したがって、テーブルの部分には少なくともジンクホワイトとパーミリオン（チント）が含まれていると推定される。また、500 nm 付近にも発光が観測される。この波長域は緑色絵具に対応し、ビンジャン（チント）かと思われる。しかし、500 nm の発光は他の発光と重なっているため、この推定はあまり確実ではない。これらの推定は画家の証言と一致した。

この論文で述べたレーザー励起発光法の利点は以下の通りである。

- 1) 全く非破壊的に測定できる。
- 2) 無機顔料（半導体等）だけでなく、有機顔料に対しても適用できる（第1節で述べた破壊的方法のうちの大部分は有機顔料には適用できない。）

一方、問題点としては次のようなことが考えられる。

- 1) 油の発光の影響。

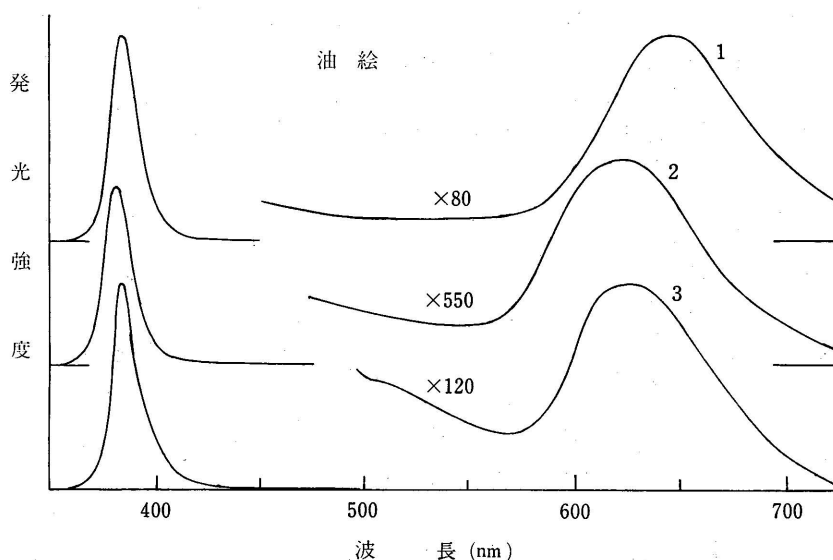


図5 油絵の発光スペクトル

- 1, 2. バラの花ビラ（赤色）
3. テーブル（暗赤色）

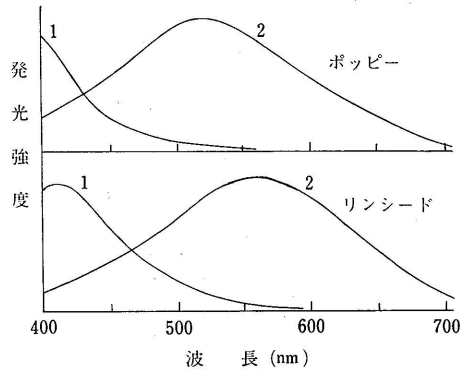


図 6 とき油の発光スペクトルの経年変化

1. アルミ板にぬった直後のもの
2. ぬってから2年経過したもの

2) 絵画が部分的に修復されている場合。

3) 顔料の経年変化による発光スペクトルの変化。

1) 絵具に含まれている油も発光を示すと考えられるので、とき油のポッピーとリンシードの発光スペクトルを測定した。図6に測定結果を示す。経年変化も調べた。油をビンから出してアルミ板にぬりつけた直後のものでは、ピーク波長は400 nm付近にあるので、油の発光の影響は小さい。一方、アルミ板にぬってから2年経過したものでは、ピーク波長は長波長側に移動し、550 nm付近にくるので、絵具の発光におよぼす影響が大きい。そのため、絵具の発光スペクトルを測定する場合には、チューブから出してすぐのものを用いた。しかし、絵画の場合には一般にかかれてから年月がたっているので、油の発光の影響が大きい。したがって、油の影響が小さい長波長の絵具（赤色）や発光強度の強い絵具（ジンクホワイト）を選ぶ必要がある。なお、ワニスも発光を示すが、ワニスの場合には、2年後のものでも発光ピークが400 nm付近にあるので、油に比べると影響が小さいと思われる。

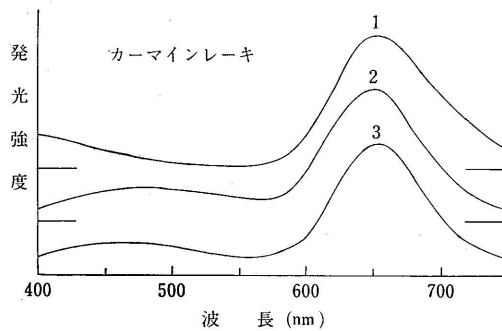


図 7 赤色絵具カーマインレーキの発光スペクトルの経年変化

1. アルミ板にぬった直後の発光
2. ぬってから1年4カ月経過
3. ぬってから2年5カ月経過

2) 絵画が部分的に修復されている場合は、修復部分の油やワニスの発光強度が非修復部分と違うことを利用して修復された場所を知ることができる<sup>1)</sup>。したがって、あらかじめ水銀ランプ等を用いた紫外線照射検査により修復箇所を調べ、その後で手を加えられていない部分の発光スペクトルを測定すればよい。

3) 顔料の経年変化による発光スペクトルの変化は、絵具をチューブから出して2年5カ月のものまで調べた。図7に赤色絵具カーマインレーキの発光スペクトルの経年変化を示す。2年半程度では変化は見られない。短波長側に観測される450~500 nmのピークは油の発光と考えられる。他の赤色絵具についても経年変化を調べたが、変化は認められなかった。

## 5. おわりに

これまでの結果から、レーザー励起発光法は、絵画の顔料同定に使用できることが明らかになった。得られる情報は破壊的方法に比べると少ないかもしれないが、他の非破壊的方法を補完するものとして役立つと思われる。特に、有機顔料に対しても適用できることはレーザー励起発光法の大きな利点である。

## 謝 辞

油絵を提供された山口大学青木輝雄氏に深甚の謝意を表す。

## 文 献

- 1) フレミング, S. J. 著, 妹尾学, 阿部裕子訳:「美術品の真贋—その科学的鑑定—」共立出版(1980)。
- 2) Haken, H., and Nikitine, S.: "Excitons at High Density" Springer-Verlag, Berlin (1973).
- 3) Ugumori (Miyoshi), T., Masuda, K., and Namba, S.: Luminescence due to Exciton-Electron and Exciton-Exciton Collisions in GaSe, J. Phys. Soc. Jpn. **41**, No. 6, pp. 1991-1995 (1976).
- 4) Ugumori (Miyoshi), T., Morigaki, K., and Nagashima, C.: Net Charge of Electron-Hole Drops in Pure and Doped Ge, J. Phys. Soc. Jpn. **46**, No. 2, pp. 536-541 (1979).
- 5) 田村善蔵, 太幡利一, 保田和雄編:「けい光分析」講談社(1974).
- 6) 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, Jpn. J. Appl. Phys. **21**, No. 7, pp. 1032-1036 (1982).