

# 分子・結晶データベース作成事業(プロジェクト番号：C04-12) Construction of the Molecular and Crystal Data Base

プロジェクト代表者：坂本 章(理学部・助教授)

Akira Sakamoto (Faculty of Science • Associate Professor)

## [プロジェクト 1] 赤外ラマン文献集の作成とオンライン検索システムの構築

### 1. 序

本プロジェクトは、物質科学における基本的なデータである、分子と結晶の構造・物性・反応に関するデータベースと利用システムを構築することを究極の目的として、約 30 年前に始まったものである。これまでに種々の変遷を経たが、過去約 15 年間は日本学術振興会(かつては文部省)科学研究費補助金「研究成果公開促進費(データベース)」によって継続的にプロジェクトを推進してきた。平成 17 年度も、新たに発行された文献の一部をデータベース化した。

### 2. データベースの内容とデータ量

現実に集積しているデータの対象は、分子や結晶の構造・物性・反応に関して基本的な情報を提供する赤外分光学及びラマン分光学とそれらに関係の深い種々の分光法の原理と実際の測定手法に関する研究、それらが測定対象とする現象(主として分子振動と結晶の格子振動に基づくエネルギー準位間の遷移が関係した現象)に関する理論的・実験的研究、測定結果の解析等を含む文献で、104 種の学術雑誌から関連する文献のタイトル、著者名、発表雑誌名、巻号、最初のページ、発行年を 2 箇月ごとに収録し、各文献を 129 種の項目(クラス)に分類した(1 文献に 3 個以内のクラスを付すことが可能)。この作業を恒常的に行うためには、多くの専門研究者の協力を必要とする。従って、全国約 30 箇所の大学・研究所に常時連絡を保ちながら、この事業を進めた。次に、収録した文献データをコンピューターに格納し、クラシファイル型のデータベースとしての形式を整えた。平成 17 年度に新たに収集した文献は約 1950 タイトル(クラス分類した後では約 3950 タイトル)である。

### 3. 公表・利用方法

#### ① 赤外ラマン文献集

集積したデータの利用方法としては、赤外・ラマン分光学の研究者で組織している赤外ラマン研究会がこの文献データベースに基づいて「赤外ラマン文献集」(約 100 ページの冊子)を 2 回作成し、同研究会会員約 200 人・箇所に配布した。

#### ② オンライン文献情報検索システム

2001 年までは年 6 回出版された「赤外ラマン文献集」を編集し直して 1 冊にしたものを Journal of Molecular Structure(オランダ・Elsevier 社刊)の特別号として発行してきたが、これまでに集積されたデータ量が多量となり、雑誌体での公表では十分に利用することが難しくなってきたため、2002 年度分から Journal of Molecular Structure 特別号の出版を中止し、オンライン文献情報検索システム"The Online IRSldb"を公開している。その web site は <http://irsldb.pu-toyama.ac.jp/>

である。平成 17 年度に収録した文献データは、この検索システムのデータベースに追加してある。よって、このシステムには 1984 年以降 2005 年 4 月までに発表された約 17 万件の文献データが収録されており、著者名、事項名のいずれか、またはそれらの組み合わせで検

索が可能である。

**提携先**：上記の赤外ラマン研究会。会員は全国の国公立大学，研究機関の研究者と院生・学生，民間企業研究所及び所属研究者で，総数は約 200 人・箇所。

## [プロジェクト 2] 文化財構成材料の赤外・ラマンスペクトルデータベースの作成

### 1. 序

平成 17 年度からは，科学技術振興機構(JST)の「革新技术開発研究事業」に採択された“文化財測定用携帯型ラマンイメージング・顕微赤外分光装置の開発”(申請企業：株式会社 エス・ティ・ジャパン，期間：平成 17-19 年度)の協力研究者として，受託研究(平成 17 年度：200 万円)を受け入れ，文化財構成材料(顔料や染料など)のラマン・赤外スペクトルを測定し，それをデータベース化している。

「革新技术開発研究事業」のプロジェクトで製作する携帯型ラマンイメージング・顕微赤外分光装置を用いて文化財のラマンイメージング・顕微赤外スペクトルを測定した場合，そのスペクトル情報から構成材料を同定・解析するためには，様々な文化財構成材料(顔料や染料など)のラマン・赤外スペクトルを測定し，それをデータベース化しておくことは重要である。本プロジェクトでは，(株)エス・ティ・ジャパン(落合 周吉 部長，東山 尚光 次長)や国立歴史民俗博物館(小瀬戸恵美博士，研究部情報資料研究系)と協力し，文化財構成材料のスペクトル・知識データベースを作成することを目的としている。

### 2. 文化財構成材料のデータベース作成のための赤外吸収スペクトル・ラマンスペクトルの測定と解析

平成 17 年度には，小瀬戸恵美博士が収集したクサカベ製アーチストピグメント(油画顔料)74 点について，ラマンスペクトルの測定を行い，測定したラマンスペクトルの帰属を検討するとともに，各顔料のマーカースペクトルを検討した。

分光計には，科学分析支援センターの Perkin Elmer 社製フーリエ変換ラマン分光光度計(System 2000R)を用い，ラマン励起光源には Nd:YAG レーザーの基本波出力(波長：1064 nm)を用いた。ラマン励起光に 1064 nm を用いると，532 nm や 785 nm 励起よりもラマン散乱強度は小さくなるが，蛍光により測定不可能な試料は少なくなると考えられる。そこで，本研究では 1064 nm をラマン励起光源として，スペクトルの測定と収集を始めた。ラマン励起レーザーパワーは，20 - 200 mW とし，分解能  $4 \text{ cm}^{-1}$  で，スキャン回数 250 回(積算)で測定を行った。

測定結果の例として，Fig. 1 と Fig. 2 にくつつかのクサカベ製アーチストピグメント

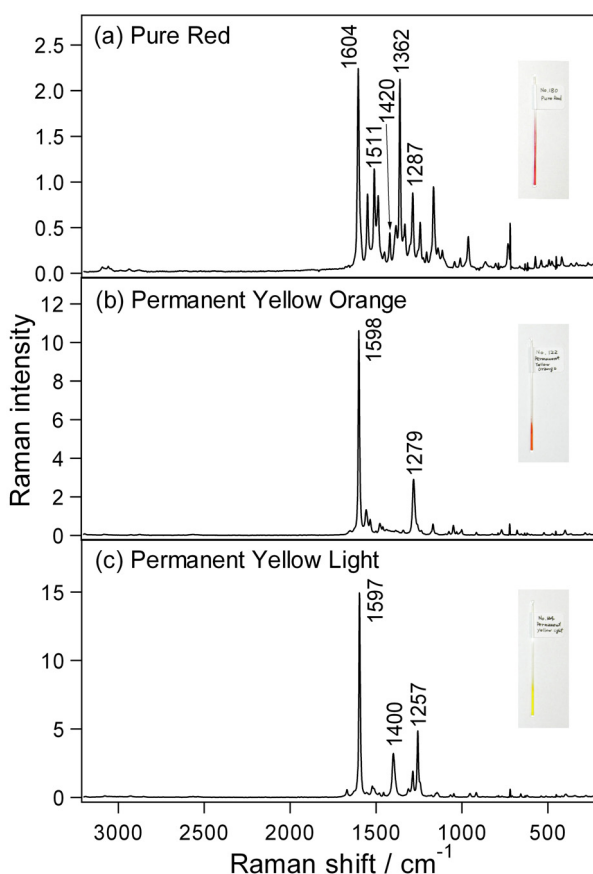


Fig.1 クサカベ製アーチストピグメントのラマンスペクトル (a) Pure Red [品番：No. 180, 色：赤], (b) Permanent Yellow Orange [品番：No. 122, 色：橙], (c) Permanent Yellow Light [品番：No. 124, 色：黄]

(油画顔料)のラマンスペクトルを示す(Fig. 1a: Pure Red [品番: No. 180, 色: 赤], 1b: Permanent Yellow Orange [品番: No. 122, 色: 橙], 1c: Permanent Yellow Light [品番: No. 124, 色: 黄], 2a: Prime Red [品番: No. 170, 色: 赤], 2b: Alizarin Crimson [品番: No. 173, 色: 橙], 2c: Prime Yellow Lemon [品番: No. 121, 色: 黄], 2d: Phthalocyanine Blue [品番: No. 35, 色: 青]). Fig. 1, Fig. 2 に示した顔料は, 全て有機顔料に属する.

Fig. 1 に示した顔料は, アゾ系化合物であるが, 顔料の違いによりラマンスペクトルが異なっており, マーカーバンドやスペクトルパターンを用いて, 文化財のラマンイメージングスペクトルから構成材料を同定・解析することが可能になるとと思われる. アゾ系化合物はその発色団として NN 結合を有する. 共役した NN 結合を有する最も単純な化合物であるトランス-アゾベンゼン( $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ )では, NN 伸縮振動数が  $1440\text{ cm}^{-1}$  に観測される. したがって, Fig. 1a と Fig. 1c のスペクトルでそれぞれ  $1420\text{ cm}^{-1}$  と  $1400\text{ cm}^{-1}$  に観測されたラマンバンドは NN 伸縮振動に帰属されると考えられる. しかし, Fig. 1b には  $1440 - 1440\text{ cm}^{-1}$  領域に強いラマンバンドは観測されていない. クサカベの資料によると, Fig. 1a: Pure Red と Fig. 1c: Permanent Yellow Light はモノアゾ化合物であるが, Fig. 1b: Permanent Yellow Orange はジスアゾ化合物であるので, この違いが,  $1440 - 1440\text{ cm}^{-1}$  領域のラマンバンドの有無と関係していると思われる. 次に, Figs. 1a-1c の  $1590 - 1610\text{ cm}^{-1}$  領域には, 大きな強度を有するラマンバンドが, それぞれ  $1604, 1598, 1597\text{ cm}^{-1}$  に観測されている. これらのバンドは顔料色素骨格に由来する共役 CC 伸縮振動と考えられるが, ラマン振動数に大きな差がなく, このバンドのみをマーカーバンドとすることは難しい.

Figs. 2a-2c に示した顔料は, Figs. 1a-1c とは異なりアゾ系化合物ではない. クサカベの資料によると, Fig. 2a: Prime Red はジケトピロロピロール化合物, Fig. 2b: Alizarin Crimson はアントラキノン(Al レーキ)化合物, Fig. 2c: Prime Yellow Lemon はバナジン酸塩/モリブデン酸塩である. それぞれのスペクトルパターンはお互いに大きく異なり, またアゾ系顔料のスペクトル(Figs. 1a-1c)とも異なる. 特に, 同じ黄色系顔料である Permanent Yellow Light(Fig. 1c)と Prime Yellow Lemon(Fig. 2c)のスペクトルパターンは大きく異なっており, このような場合には, 未知文化財試料の黄色部分のラマンスペクトルからその構成顔料を同定できる可能性が高くなる.

Fig. 2d に示した Phthalocyanine Blue のラマンスペクトルには, 強い蛍光が観測されている. 蛍光の上に観測されている  $1600\text{ cm}^{-1}$  の

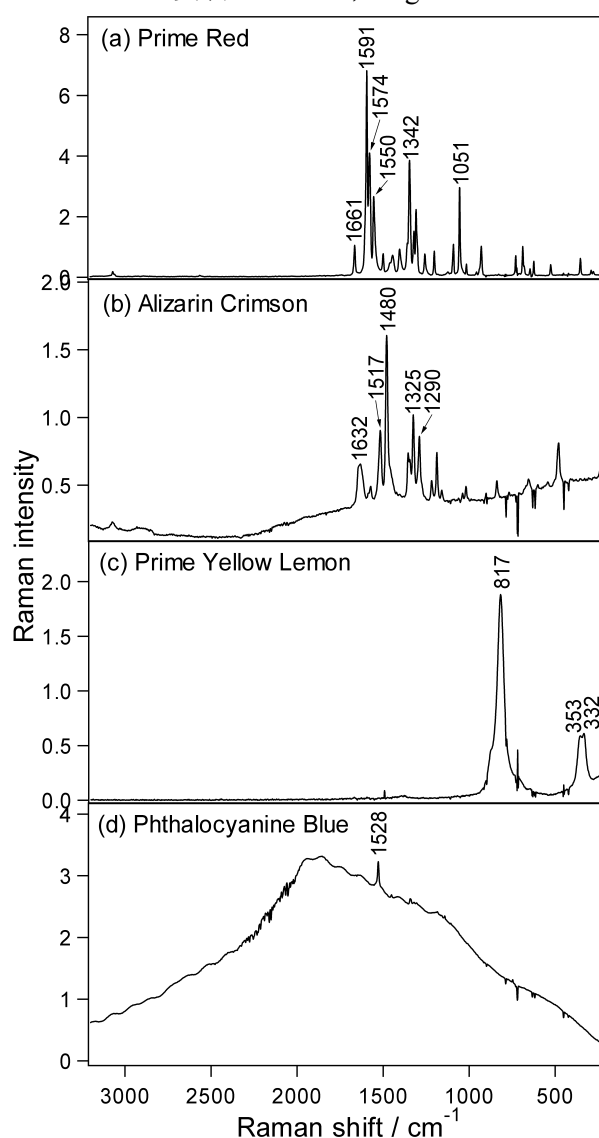


Fig. 2 クサカベ製アーティストピグメントのラマンスペクトル (a) Prime Red [品番: No. 170, 色: 赤], (b) Alizarin Crimson [品番: No. 173, 色: 橙], (c) Prime Yellow Lemon [品番: No. 121, 色: 黄], (d) Phthalocyanine Blue [品番: No. 35, 色: 青]

ピークはラマンバンドであり，フタロシアニン骨格の CC 伸縮振動に帰属される．他の試料では，近赤外光(1064 nm)をラマン励起光源にしても，強い蛍光のためにラマンバンドがほとんど確認できない顔料試料もあった．開発中のラマンイメージング装置では，785 nm の近赤外光をラマン励起光源とするため，同様に蛍光による妨害を被るケースがあると思われる．蛍光の問題は，今後検討すべき課題になる可能性がある．

### **3. 今後の計画**

平成 18 年度以降も，文化財のラマンイメージング・顕微赤外スペクトルから構成材料を同定・解析することを目標として，様々な顔料や染料などの赤外・ラマンスペクトルを測定し，それをデータベース化していく．具体的には，複数の製造元から市販されている油画顔料(例えば，クサカベ製，マツダ製，ホルベイン製など)と日本画顔料の赤外・ラマンスペクトルを測定し，スペクトル情報をデータベース化する．多くの顔料試料の赤外・ラマンスペクトルを測定し，そのスペクトルパターンを比較・検討することは，各顔料の赤外・ラマンバンドの帰属とマーカースペクトルの決定を行う上で有用であろう．また，他の分析手法から得られているデータとも対応させながら，各標準顔料試料の分子構造の推定も試みる．

次に，浮世絵や日本画などの文化財試料の赤外・ラマンスペクトルを試験的に測定することも行う．これにより，ケモメトリックスなどの統計的手法を用いて，文化財試料のスペクトルから構成顔料の同定と定量を行う方法論の確立にも取り組めると考えている．

さらに，埼玉大学で作成するスペクトルデータベースと，国立歴史民俗博物館で作成する知識データベース(顔料の組成や歴史的な使用時期などに関する情報のデータベース)の融合も図る．