

分子・結晶データベース作成事業 ―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―

坂本 章 (理工学研究科・准教授)

1. はじめに

文化財の保存・修復を行う場合に、文化財を構成する顔料、支持体、膠着剤などの文化財構成物質を同定することは重要である。しかし、日本では分析のための試料採取が禁じられていることが多く、構成物質の同定には非接触、非破壊が要求される。これまで、文化財、特に本稿で述べる浮世絵の色材に対する非接触の分析法としては、蛍光X線分析法や可視-近赤外反射分光法、三次元蛍光分光法などが用いられているが、得られる情報は元素分析(同定)や電子状態間の反射吸収、蛍光(発光)スペクトルに関するものであり、直接的な分子構造情報に乏しい。我々は、より直接的に分子構造情報を得ることが可能なラマン分光法を用いて、非破壊、非接触で文化財構成物質の構造同定を目的とした携帯型ラマンイメージング装置を開発した。

一般的なラマンイメージング装置では、ラマン励起レーザー光を試料上の微小スポットに照射し、試料を設置したオートステージを精度良く走査して、各測定点におけるラマンスペクトルを分光器を用いて測定し、その後、特定のラマンバンドに注目してデータを再構成してラマンイメージ像を得る(マッピング法)。本研究では、ラマン励起レーザー光を試料のイメージング測定領域全体に照射し、散乱された光を液晶チューナブルフィルター(LCTF)によって連続的に波長選択(すなわちラマンシフトを掃引)しながら CCD 検出器で2次元検出することにより、全てのイメージング測定領域におけるラマン散乱強度(すなわちラマンイメージ像)を同時に得るラマンイメージング装置を開発した。本稿では、開発した携帯型ラマンイメージング装置とその浮世絵と版木への応用について述べる。

2. 装置の概要

785 nm 励起のラマンイメージング装置の光学系部は、主にプローブ部、液晶チューナブルフィルター(LCTF)、CCD 検出器及びラマン励起レーザー(785 nm)から構成される。ラマン励起レーザー光(785 nm)を試料のイメージ測定領域(約 3.3 – 0.1 mm 平方)全体に照射し、試料から散乱された光を分光素子である LCTF に導く。LCTF は透過波長可変なバンドパスフィルターであり、速い速度で連続的に透過波長を選択(掃引)できる。すなわち、散乱された光を LCTF によって連続的に波長選択(ラマンシフトを掃引)して CCD 検出器で2次元検出する。このように本開発装置では、LCTF により選択されている波長(ラマンシフト)における全測定領域(256 点または 1024 点)のラマン散乱強度を、積算時間ごとに CCD 検出器により検出することで、ラマンイメージデータを得る。また、波長(ラマンシフト)を掃引して一定の波長(ラマンシフト)領域にわたって測定したラマンイメージデータから、ある特定の点(領域)に注目してその点(領域)のラマン散乱強度を波長(ラマンシフト)軸に対して抽出すれば、その点(領域)におけるラマンスペクトルを得ることができる。波数分解能は LCTF の透過スペクトルの半値全幅で決まり、約 10 cm^{-1} である。

3. 測定試料(資料)について

本稿では、以下の浮世絵と版木についての測定結果を述べる。歌川国芳画「鏗鏘手練鍛の名刃(さえたてのうちきたいのわざもの)阿波の十郎兵衛」伊勢市版、弘化4年(1847年)頃およびその版木[国立歴史民俗博物館所蔵]、三代歌川豊国画「役者見立東海道五十三駅 沖津 児雷也(おきつ じらいや)」伊勢屋兼吉版、嘉永5年(1852年)[個人蔵]、歌川国芳画「達男気性競(だておとこきしょうくらべ)金神長五郎」伊勢市版、嘉永元年(1848年)頃の版木[国立歴史民俗博物館所蔵]。上記の版木は最近、国立歴史民俗博物館に所蔵された「歌川派錦絵版木」群(総枚数 346 枚)に属するものであり、極めて貴重な資料である。

4. 結果と考察

浮世絵の測定ではその支持体である紙からの、版木の測定においてもその材料である木からの蛍光が強く、浮世絵と版木はラマン分光測定が難しい試料であった。しかし、浮世絵および版木の黒色、青(藍)色、赤色、緑色の各部については、そのラマンスペクトルから色材の同定が可能となったので、本稿ではそれらの測定結果について述べる。

4.1 黒 浮世絵の輪郭や図柄の主要な部分を描き、他の色のガイドラインとなる版木を主版(墨版)という。「鏗鏘手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」の浮世絵と主版の黒色部分のラマンスペクトルには、ともに 1570 cm^{-1} と 1360 cm^{-1} 付近にラマンバンドが観測され、これらのスペクトルはカーボン(炭素)のスペクトル¹⁾とほぼ一致した。このことから、浮世絵の黒色は炭素由来の黒色材を使用していることが明確となった。

4.2 青(藍) 浮世絵「役者見立東海道五十三駅 沖津 児雷也」の青(藍)色部分(海の部分)から得たラマンスペクトルには 2145 cm^{-1} に特徴的なラマンバンドが観測され、プルシアンブルー(フェロシアン化第二鉄)のラマンスペクトル¹⁾と良く一致した。同じ浮世絵の山の青(藍)色部分からも、同様のプルシアンブルーに帰属されるラマンスペクトルを得た。したがって、この浮世絵の青色材にはプルシアンブルーが使われたと考えられる。

4.3 赤 浮世絵「達男気性競 金神長五郎」の色版(版木)[版面に「たん」の記載あり]の赤色部分について測定したラマンスペクトルには、 540 cm^{-1} 付近に特徴的なラマンバンドが観測され、これは鉛丹(四酸化三鉛)のラマンスペクトル¹⁾と良く対応しており、浮世絵の「たん」(丹)には鉛丹(四酸化三鉛)が使用されていることがわかった。

4.4 緑 図1(a)に浮世絵「鏗鏘手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」の緑色部分のラマンスペクトルを示す。低波数領域(約 $300, 350\text{ cm}^{-1}$)と高波数領域(約 2145 cm^{-1})に、それぞれ特徴的なラマンバンドが観測された(図1(a))。この浮世絵の色版(版木)の緑色部分からも同様のラマンスペクトルが得られた。

浮世絵の緑色材は、露草に硫化砒素(石黄)を混合したもの、あるいは藍に棠梨(ずみ)の樹皮からとれる褐色がかかった黄色を混合したものといわれている。しかし、今回の浮世絵とその色版の測定結果を見ると、約 300 cm^{-1} と 350 cm^{-1} のラマンバンドは石黄(三硫化二砒素)(図1(b))¹⁾に、約 2145 cm^{-1} のラマンバンドはプルシアンブルー(フェロシアン化第二鉄)(図1(c))¹⁾に帰属されると考えられる。つまり、この浮世絵と色版の緑色部分は、石黄(黄色)とプルシアンブルー(青色)の混合(混色)により緑色を表現していることがわかった。これは、これまでいわれてきた緑色材の組み合わせと異なるものであり、開発したラマンイメージング装置によって新たに得られた重要な知見と考えている。

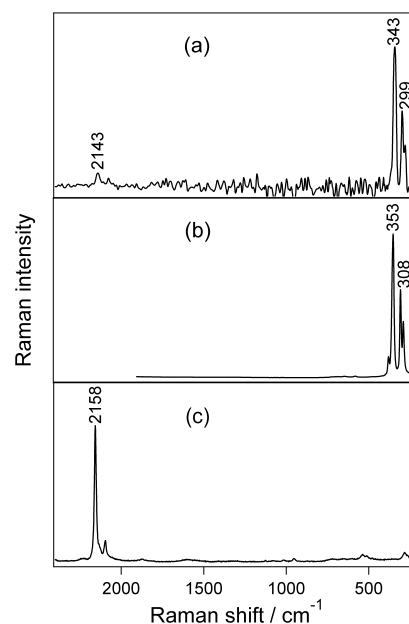


図1 (a) 浮世絵「鏗鏘手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」の緑色部分のラマンスペクトル, (b) プルシアンブルーのラマンスペクトル¹⁾, (c) 石黄(三硫化二砒素)のラマンスペクトル¹⁾

謝辞

本研究は、科学技術振興機構(JST)革新技術開発研究事業(「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研究」,平成17-19年度)として推進された。

参考文献

1) UCL Chemistry – Chemistry Resources – Raman Spectroscopic Library, <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>