

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

Development of Portable Raman Imaging and Microscopic FT-IR Instruments for Cultural Properties

坂本 章^{1*}, 田隅 三生², 落合 周吉³, 東山 尚光³, 小瀬戸 恵美⁴
Akira Sakamoto¹, Mitsuo Tasumi², Shukichi Ochiai³, Naomitsu Higashiyama³,
Emi Koseto⁴

¹ 埼玉大学 大学院 理工学研究科 物質科学部門 物質機能領域
Division of Material Science, Graduate School of Science & Engineering, Saitama University

² 埼玉大学
Saitama University

³ 株式会社 エス・ティ・ジャパン
S.T.Japan Inc.

⁴ 国立歴史民俗博物館 研究部情報資料研究系
Museum Science Division, Research Department, National Museum of Japanese History

Abstract

We are developing portable Raman imaging and microscopic FT-IR instruments for cultural properties in collaboration with S.T.Japan Inc. and National Museum of Japanese History. In the present study, the Raman spectra of various pigments for oil paintings were recorded with the intention of making a database of the Raman spectra of pigments and dyes. This project is supported by the Research Program on Development of Innovative Technology of Japan Science and Technology Agency.

Key Words: Raman Imaging, Microscopic FT-IR, Cultural Properties, Instruments, Database

1. 受託研究の目的

本受託研究は、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)プロジェクトに基づくものである。このプロ

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。坂本, 田隅(埼玉大学)は、このプロジェクトの協力研究者として、(株)エス・ティ・ジャパン(落合 周吉 部長,

* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255
電話：048-858-9473 FAX：048-858-9473
Email：sakamoto@chem.saitama-u.ac.jp

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・知識データベースの作成を行うとともに, 開発する装置の仕様及び必要機能の調査・検討を行っている.

平成 17 年度の受託研究の具体的な目的は, 主に以下の 2 つであった.

1. 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

2. ラマンイメージング装置の仕様及び必要機能の調査・検討

以下, それぞれについてその概要を述べる.

2. 受託研究の概要

1. 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調べた.

分光計には, 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 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 にいくつかのクサカベ製アーチストピグメント(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

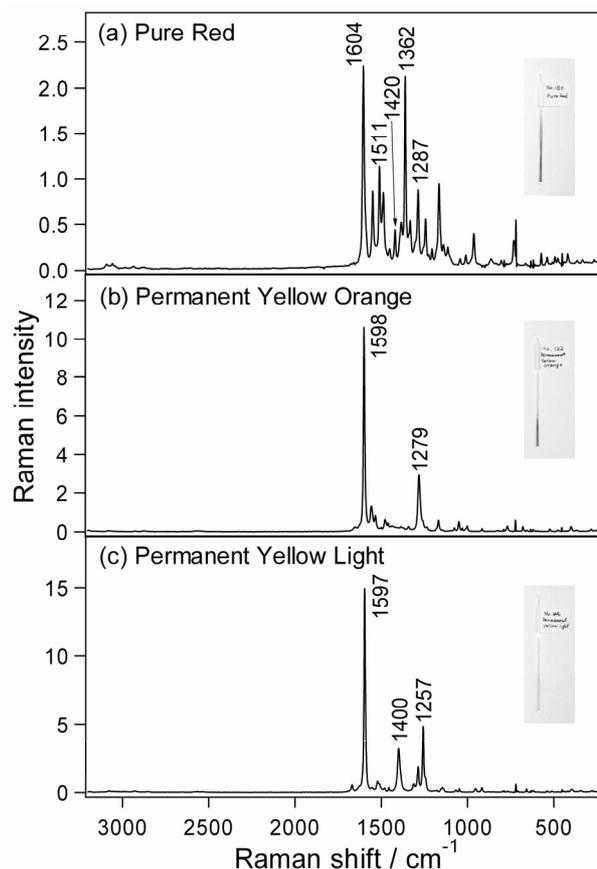


Fig.1 クサカベ製アーチストピグメントのラマンスペクトル (a) Pure Red [品番: No. 180, 色: 赤], (b) Permanent Yellow Orange [品番: No. 122, 色: 橙], (c) Permanent Yellow Light [品番: No. 124, 色: 黄]

ることが可能になると思われる。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 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 cm^{-1} と 1400 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 cm^{-1} の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

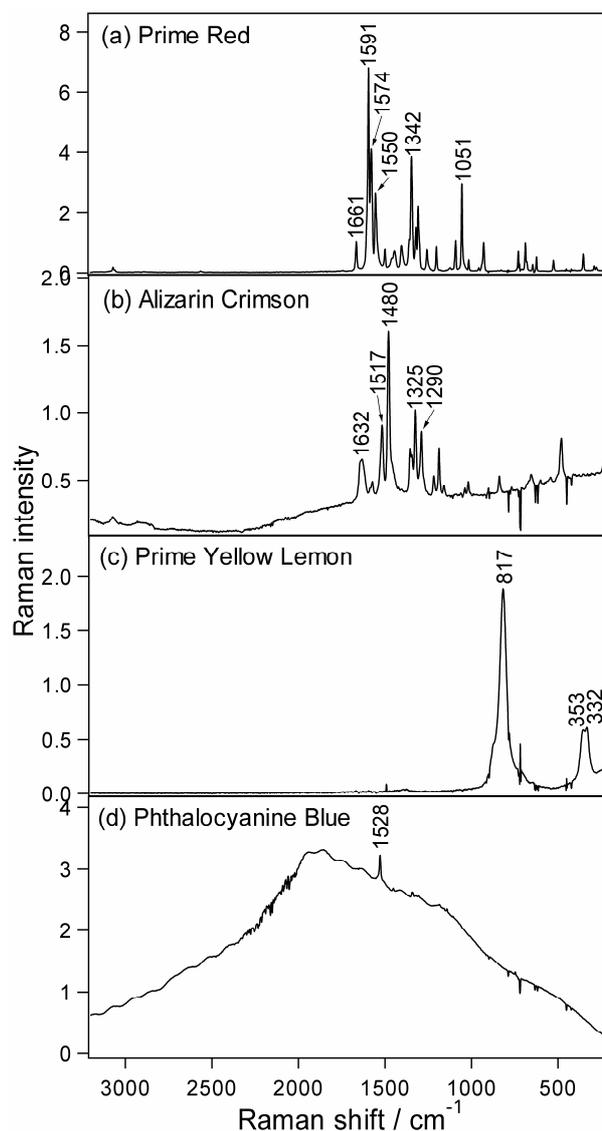


Fig. 2 クサカベ製アーティストピグメントのラマンスペクトル (a) Prime Red [品番: No. 170, 色: 赤], (b) Alizarin Crimson [品番: No. 173, 色: 橙], (c) Prime Yellow Lemon [品番: No. 121, 色: 黄], (d) Phthalocyanine Blue [品番: No. 35, 色: 青]

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。

2. ラマンイメージング装置の仕様及び必要機能の調査・検討

本受託研究期間の前から、「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」の仕様や必要機能に関する検討を、落合周吉部長、東山尚光次長及び小瀬戸恵美博士らと行った。平成 17 年度は、開発を先に行うラマンイメージング装置に関する仕様及び必要機能の調査を主に行い、以下の 3 回の全体ミーティングに参加し、その仕様及び必要機能について検討・議論した。

(1) 2005 年 9 月 26 日(月) 16:00 から (株)

エス・ティ・ジャパンにて

(2) 2005 年 10 月 29 日(土)9:30 から 埼玉大学にて

(3) 2006 年 2 月 11 日(土)10:00 から 埼玉大学にて

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。