

## 銅を含む顔料の近赤外光吸収特性とそれらの分子構造の関連性について

高木秀明\*・大久保俊紀・白石奈緒子

群青と緑青、銅フタロシアニン、塩素銅フタロシアニンを対象として、顔料として用いられる銅錯体の性質を近赤外線吸収特性に注目して、測定および考察をおこなった。近赤外領域の吸収は、群青と緑青では、画像として観察、あるいは反射スペクトルにて吸収を検出できるが、フタロシアニンを含む顔料ではほとんど検出されない。これは、フタロシアニンを含む金属錯体の光吸収波長が、群青や緑青よりもより高波長側に現れるからであり、このことは分光化学系列や配位子場理論からも説明できる。

### 1. はじめに

文化財の科学調査では、近赤外領域の照射光を用いる赤外線照射画像観察は、墨書の判読、油彩画の木炭や鉛筆で描かれた素描の観察等に用いられる。これは、墨や木炭が黒鉛を主成分とするため、その近赤外領域の光吸収特性を利用したものである。

しかしながら、絵画などの有形文化財に使用される黒鉛以外の物質が近赤外領域に吸収特性を持たないと言い切ることはできない。黒鉛以外の色材を含む赤外線照射画像観察の研究例や複数の色材の可視から近赤外領域にわたる反射スペクトルの測定例が報告されている[1]。そのため、赤外線照射画像観察で近赤外線を吸収する物質が認められるとそれがすべて黒鉛であるということはいきり切れないことになる。

赤外線照射画像観察の原理は、近赤外線光を検出できる撮像管や素子を用いて被写体からの反射光を計測し、その光の強弱を画像にあらわすことで被写体のどの部分で反射が起こっているかまたそれらの強弱がわかる。この場合、とくに注意すべき問題は、撮像管やその素子の波長特性である。多くのこれらの検出器は、広い波長範囲に検出能力をもつがその感度は連続的に感度の低いほうから高いほうへ上昇し、また、下降するという凸型の特性をもつ。中には可視光領域にもわたるものがあるため、近赤外特性を捉えているとはいきり切れない。そこで、照射光の可視光成分をフィルタでカットしたり、検出器に入射する光を同様にフィルタで可視光成分をカットしたりして、計測がおこなわれる。

著者らは、可視光領域と近赤外光領域にそれぞれ吸収特性をもつ互いに似た色相をもつ銅を含む顔料、群青、青色のフタロシアニン系有機顔料、緑青、緑色のフタロシアニン系有機顔料に注目し、それらの光特性を測定し、分子構造の関連性について比較および考察した。

### 2. 銅を含む顔料の分子構造と発色原理

天然鉱物を精製したものあるいは化学的に調製した無機顔料には、化学的に大きく二つに、(1) 金属酸化物や硫化物のように金属と酸素との間に共有結合性の結合をもつもの、(2) 金属錯体と呼ばれる金属と水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) やシアン化物イオン ( $\text{CN}^-$ ) などの配位子と配位結合したものと分類できる。例えば (1) の顔料の例としてベンガラ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、(2) の顔料の例としてプルシアンブルー ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) がある。(1) は、化学的には安定ではあるが、色彩という点においては、バリエーションは、少ない。(2) は、金属のもつ酸化数の違い、配位子や配位している配位子の種類によって、色彩にバリエーションがある。ただし、溶液ではなく、顔料は不溶性の固体である必要があるため、水溶液で発色するすべての化合物が、顔料として採用されている訳ではない。元素の発見や金属の採取技術などの歴史的背景から、顔料に金属錯体として利用される元素は、第三周期の遷移金属元素が多い。

著者らは、(2) の金属錯体に分類される顔料の配位子の違いによる光吸収特性をみるために、金属の元素一種に固定して化学的な面から考察することにし、銅を含む代表的な顔料群青、緑青、銅フタロシアニン、塩素化銅フタロシアニンを例に挙げ比較研究を行った。

### 3. 発色の理論的背景

群青 ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) および緑青 ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) は、両者とも塩基性炭酸銅と呼ばれ、しかし、色相は異なり、化学構造式も異なる。また、銅フタロシアニン (青色)、塩素化銅フタロシアニン (緑色) は、図 1 に示したそれぞれの構造をもつ有機顔料でフタロシアニン骨格の置換基の違いが発色に影響を与えている。これら四つの化合物は、金属錯体に分類できる。

金属錯体は、中心金属と配位子で構成され、金属-配位子間は、配位結合で結合している。金属錯体を構成する金属は主に遷移金属と呼ばれる元素群である。金属に配位する配位子の種類や数によって性質が大きく異なる場合がある。

本研究では、銅に注目し、配位子の違いが発色にどのように影響するかを考察する。そのため、発色メカニズムを簡単に説明する。

色材が発色するメカニズムは、色材に可視光が照射され、そのとき、一部の波長の光が吸収され、残りの波長の光が、透過あるいは反射した場合に発色がおこる。色材が溶液の場合は、透過であり、固体の場合は、反射であり、それぞれ、透過光、反射光と呼ばれる (可視光あるいは紫外線を吸収して発光する蛍光やりん光も発色の一部と捉えることもある)。

この光が吸収する過程では、発色成分の分子中の電子が光からエネルギーを授受し、エネルギー的に不安定な励起状態に励起される。近似的に励起状態と元の基底状態との間のエネルギー間隔が吸収する波長と相関がある。また、励起状態におけるエネルギー、基底状態におけるエネルギーの値は、分子の電子状態 (電子の詰まり方) を反映している。本研究の場合は、銅と配位結合する配位子の種類や数、生成した錯体の分子構造となる。

## 4. 実験

### (1) 顔料

天然群青（上松）、浅青 白青／群青、一番緑青、二番緑青、白緑青をそれぞれ杉板ににかわを用いて固定した試験片を用いた。銅を含むフタロシアニン、ホルベイン製専門家用顔料オリエンタルブルー（銅フタロシアニン）、パーマネントグリーンディープ（塩素化銅フタロシアニン）をそれぞれ一穴スライドガラス上に置き、手で圧縮し、表面を平坦化したものを用いた。

### (2) 赤外線照射画像観察

赤外線照射は、浜松ホトニクス製赤外線投光器 IR LIGHT SOURCE C1385-02 を 2 灯用いて、顔料に照射し、反射光を同社製赤外ビジコン C2847-03 で検出し、赤外線照射画像を得た。同画像は、アイオーデータ社製ビデオキャプチャ GV-D4VHR で静止画像として取り込み JPEG 形式にて保存した。なお、赤外線ビジコンに取り付けたレンズには、赤外フィルタを取り付け、800nm 以下の光はカットされている。カタログ上赤外ビジコンの分光感度特性は、およそ 1100nm に感度の極大値 ( $0.150 \mu A/\mu W$ )、800nm ( $0.025 \mu A/\mu W$ )、1600nm ( $0.020 \mu A/\mu W$ )、1900nm ( $0.001 \mu A/\mu W$ ) の感度を描く曲線となっている。

### (3) 可視-近赤外反射スペクトル測定

光源にオーシャンオプティクス社製タングステンハロゲンランプ LS-1、分光器に同社製マルチチャンネル CCD 検出分光器 USB2000 を使用し、光ファイバーを用いて、両者を接続した。光ファイバーの先端は、反射プローブに内に入れ、試料面に垂直に照射し、垂直に反射する光を分光器に導いた。測定開始前に標準白色板にて校正した。

## 5. 結果

### (1) 赤外線照射画像観察

群青と緑青を比較すると粒度に関係なく、緑青のほうが赤外線をよく吸収した。群青と緑青はともに粒度の細かい方が吸収の程度は低かった。

オリエンタルブルー、パーマネントグリーンディープとも赤外線をほとんど吸収していない画像となった。

### (2) 可視-近赤外反射スペクトル測定

群青の可視-近赤外反射スペクトルは、400nm で約 20%の反射率であるが、長波長側に進むにつれて、反射率が低下し、700nm 以降約 5%で一定である。白青は、400nm で約 40%の反射率で

長波長側に進むにつれて、反射率が低下し、700nm 以降約 20%の反射率で一定である。両者の反射率曲線を比較すると色相がほぼ同じで、白青のほうが明度が高くなっていることがわかる。これは目視と一致している。

オリエンタルブルーは、450nm に反射率約 20%の極大値、540 から 700nm の間は反射率が 1%以下で、その後反射率が増大し、850nm 付近に反射率約 45%の極大値をもつ。パーマネントグリーンディープは、490nm に反射率約 20%の極大値、570 から 780nm の間は反射率が 3%以下で、その後反射率が増大し、970nm 付近で反射率約 40%の極大値をもつ。オリエンタルブルーの 450nm、パーマネントグリーンディープの 490nm が両フタロシアン系の顔料の色相の違いを反映している。800nm 以上の反射率の増大が、赤外線ビジコンで近赤外線を反射している結果と一致しているものとみなせる。

## 6. 考察

近赤外線の光吸収特性を比較考察するにあたり、重要になってくるのが、紫外から可視、近赤外にかけての吸収スペクトル（電子スペクトル）の発生メカニズムである。光吸収は、分子の基底状態と励起状態間のエネルギー間隔と関連がある。この間隔を決めるのは、電子配置、原子間同士の結合もしくは分子構造である。本研究で取り上げた顔料の中心金属は Cu(II)である。Cu(II)の電子配置、特に錯体と関係があるのは、3d 軌道であり、ここには 9 つの電子 ( $d^9$ ) が存在する。

錯体の吸収スペクトルに配位子がどのように作用するかを配位子の種類と吸収極大値の移動をあらわす理論に分光化学系列がある[2]。本研究と関連ある配位子の分光化学系列を以下のようにする。

(強い配位子場：ブルーシフト←)  $\text{CO}, \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3, \text{py} > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} >$

$\text{ONO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^-, \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$  (→弱い配位子場：レッドシフト)

例えば、 $\text{H}_2\text{O}$  が配位子したアクア錯体水溶液にアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 加え、アンミン錯体を生成するとその吸収帯は、アクア錯体よりも短波長側に吸収帯が移動する（ブルーシフト）。群青や緑青は、炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) や水酸化イオン ( $\text{OH}^-$ ) を含む錯体であることから、上記には記載していないが、一番近い配位子として窒素原子が 2 カ所で配位するエチレンジアミン (en) を挙げても、群青や緑青の吸収帯である 700 から 1000nm が、オリエンタルブルーやパーマネントグリーンディープの吸収帯 570 から 780nm の吸収帯へとブルーシフトしていることが説明できる。

金属錯体の立体配置や金属イオンと配位子原子間の結合の強さ、電荷の分布状態は電子スペクトルの吸収帯と関連がある錯体の構造は、配位子が多面体の頂点、多面体の中心に金属を置いて描かれる。例えば、配位子の数が 6 つの場合、正八面体型の構造、4 つの場合は、正四面体型、平面正方形の構造をとる。群青や緑青は、中心金属の銅に対して、炭酸イオンや水酸化イオンが配位していると化学式であらわされるが、結晶構造のため、銅の周りに一体いくら配位子が結

合しているか錯体構造を知ることは難しい。フタロシアニン配位子は、平面性が高いため、銅が配位すると平面正方形の構造をとる。それに比べ、群青や緑青は、単座配位子の水酸化物イオンを含むため、分子構造は、フタロシアニンに比べ高次の構造をとると推測される。 $d^9$ 系のCu(II)錯体は、三つの吸収帯をもち、いずれも平面性が強くなると吸収帯の位置は、低波数側にシフトする。したがって、群青や緑青の吸収帯である700から1000nmが、オリエンタルブルーやパーマネントグリーンディープの吸収帯570から780nmの吸収帯へとシフトすることが、錯体の構造、特に平面性の強度からも説明することができる[3]。

## 7. まとめ

本研究は、銅を含む顔料、群青、青色のフタロシアニン系有機顔料、緑青、緑色のフタロシアニン系有機顔料をとりあげ、近赤外吸収特性を赤外線照射画像観察から得られる反射画像と可視-近赤外反射スペクトル分析から得られた反射特性を比較した。これらの顔料は、銅を中心金属とする錯体であるため、吸収反射特性を錯体の吸収スペクトルの極大波長とエネルギー遷移と関連づけることができる。そして、エネルギー遷移は、配位子の種類や錯体の分子構造と関連づけ説明することができた。具体的には、群青や緑青とフタロシアニンを配位子とする錯体を比較した場合、フタロシアニン配位子とする錯体の方が、分光化学系列でより強い配位子場をもち、配位子理論からは、より平面性が高い錯体となり、いずれの理論からも、吸収が紫外線側にシフトするブルーシフトする。よって、吸収域が近赤外領域から可視光領域にシフトするため、赤外線照射観察からは、吸収した画像が得られにくいことが説明できた。

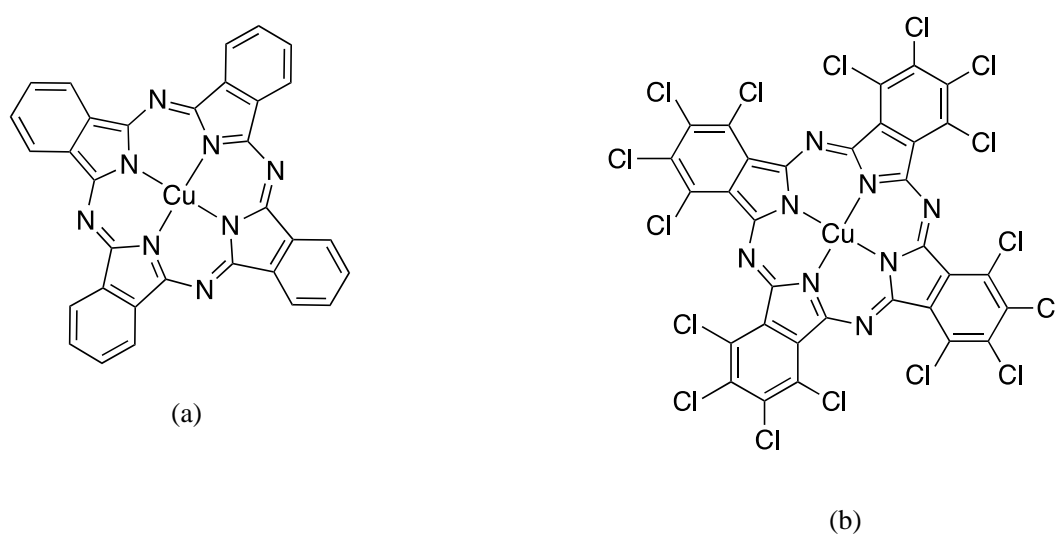


図1 フタロシアニンを含む銅錯体の化学構造式 (a)銅フタロシアニン、(b)塩素化銅フタロシアニン

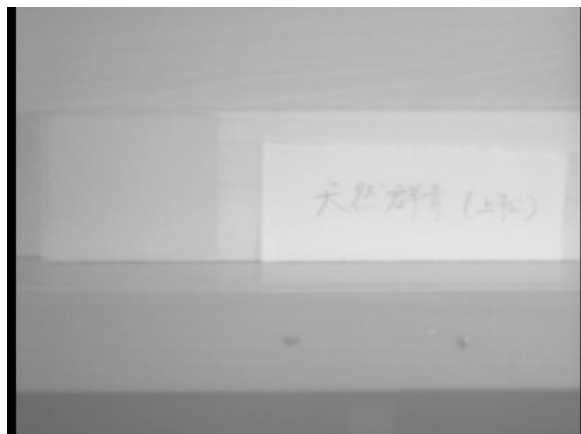


図1 赤外線照射画像 天然群青 (上松)

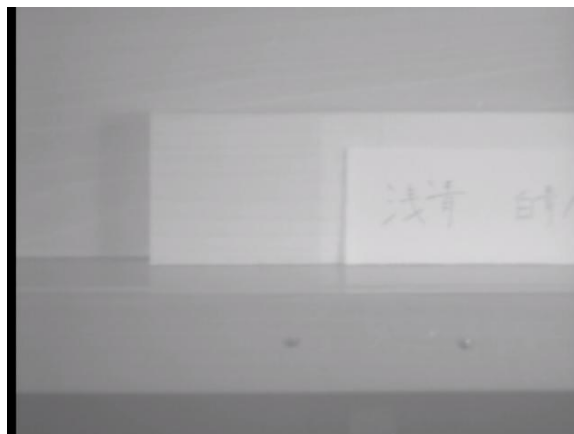


図2 赤外線照射画像 浅青 白青/群青



図3 赤外線照射画像 一番緑青



図4 赤外線照射画像 二番緑青



図5 赤外線照射画像 白緑青

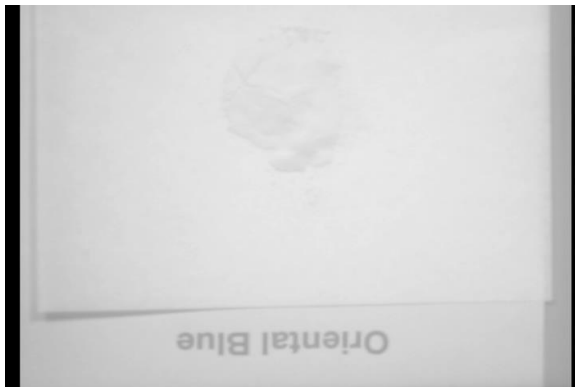


図6 赤外線照射画像 オリエンタルブルー



図7 赤外線照射画像

パーマネントグリーンディープ

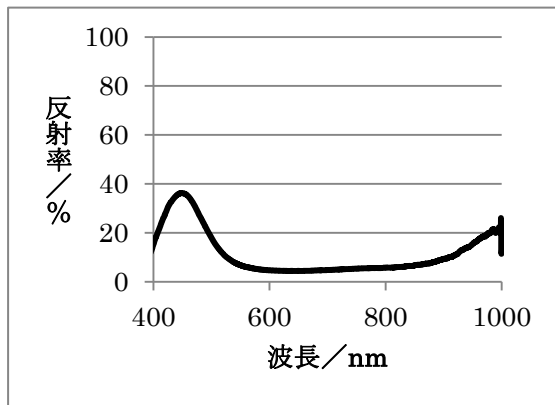


図8 可視-近赤外反射スペクトル  
天然群青（上松）

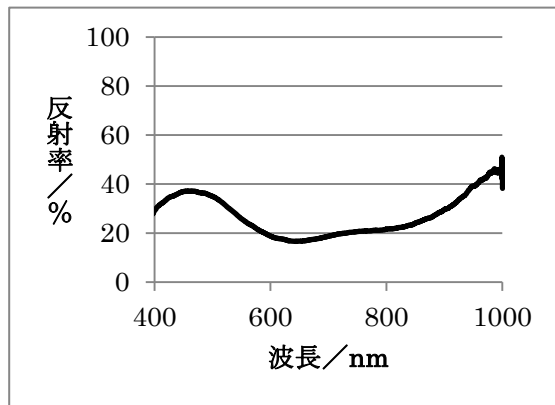


図9 可視-近赤外反射スペクトル  
浅青 白青/群青

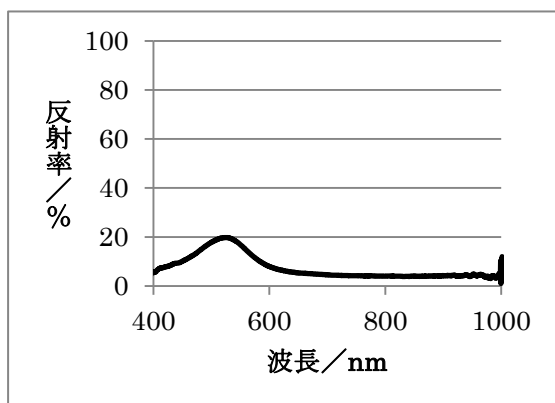


図10 可視-近赤外反射スペクトル  
一番緑青

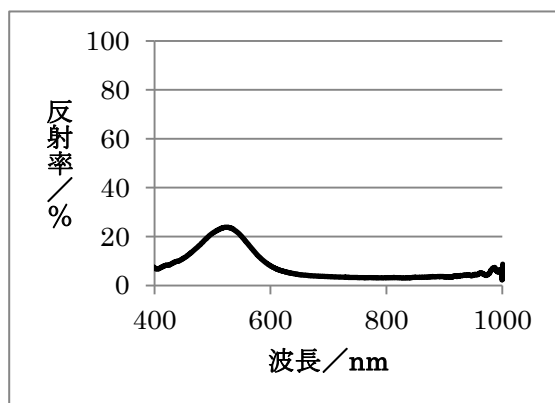


図11 可視-近赤外反射スペクトル  
二番緑青

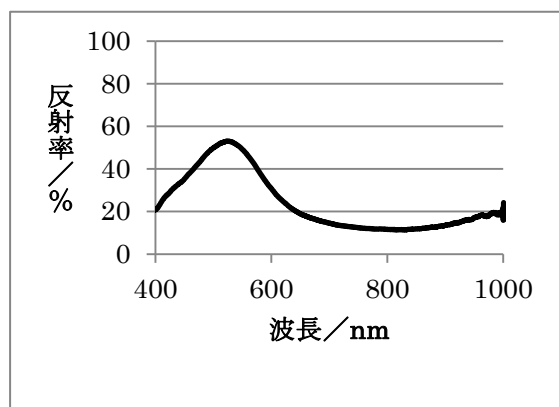


図 12 可視-近赤外反射スペクトル 白緑青

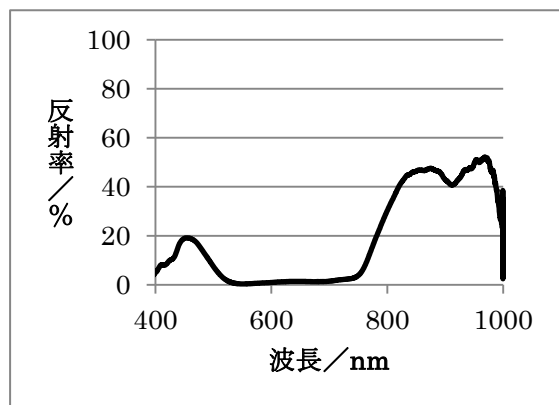


図 13 可視-近赤外反射スペクトル  
オリエンタルブルー

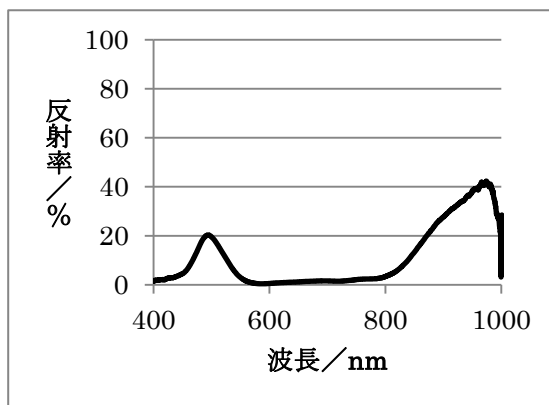


図 14 可視-近赤外反射スペクトル  
パーマネントグリーンディープ

### 参考文献

- [1](a) ゴッホ《ドービニー》のすべて、ひろしま美術館・吉備国際大学発行、pp.30-33、2008年
- (b) Mauro Bacci et al. Journal of Cultural Heritage 10, pp.275-280, 2009
- [2] 柴田村治、錯体化学入門第3版、共立出版、pp.33-36、1979年
- [3] 今井弘、金属錯体の化学-基礎と応用-、培風館、pp.24-34、pp.97-122、1993年

### 謝辞

本研究の一部は、平成25年度吉備国際大学共同研究費による補助を受けた。ここに深く感謝申し上げます。