

レーザーラマン分光法による 無機顔料の分析

はじめに

文化財資料を材料科学的に分析することにより、対象としている文化財が現在どのような劣化状態にあるかを知ることができるばかりでなく、その文化財に関する学術的情報、すなわち産地、製作技法あるいは年代などに関する有用なデータを得ることができる。文化財資料の材質分析は、非破壊分析法かあるいはそれに準ずる微量サンプリング法であることが望ましい。

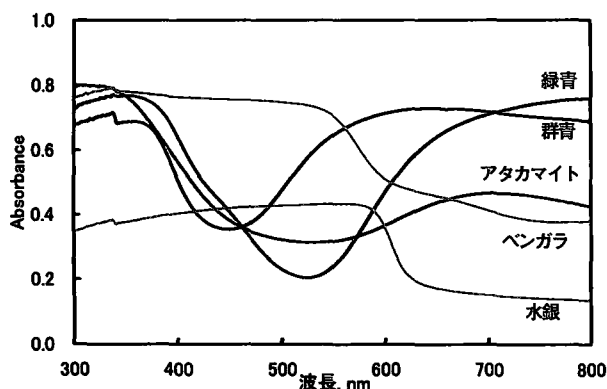


図21 顔料の吸収スペクトル

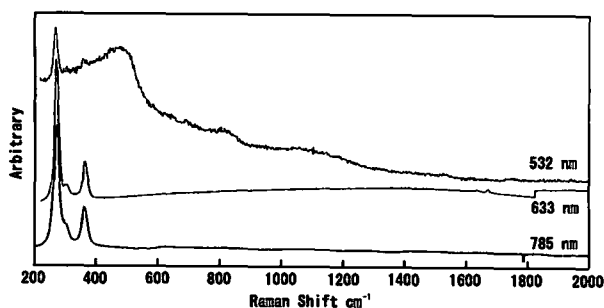


図22 水銀朱のラマンスペクトル

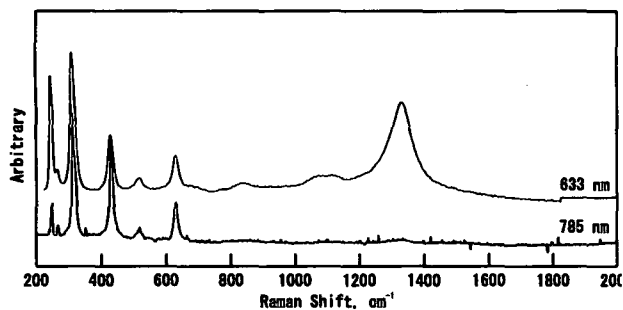


図23 ベンガラのラマンスペクトル

レーザーラマン分光分析法は、単一波長をもつレーザー光を物質に照射して得られるラマンスペクトルから物質の定性分析をおこなうことができる分析法である。この分析法は、① 励起光源に可視レーザー光を用いるため、ガラスや石英ガラスの光学素子を使うことができ、種々の光学調整を肉眼で行なうことができる、② 赤外分光分析で致命的な障害となる水の影響は、ラマン分光分析ではまったく問題とならない、③ ラマン散乱光の検出に感度の極めて高い分散型CCDを用いており、照射するレーザーの強度を低くすることが可能である、④ 資料に対して完全非接触である、といった特徴を有している。したがって、レーザーラマン分光分析法は、文化財資料の非破壊かつ非接触の手法であり、資料に対するダメージがなく、感度の高い分析結果を得ることができる分析手法であるといえよう。

レーザーラマン分光法では、照射レーザーの強度を低減できるというものの、選択したレーザー波長により蛍光を生じたり、物質が照射レーザーを吸収してしまいラマン散乱光が生じにくくなるという問題がある。今回は、顔料の種類に応じて最適な照射レーザー波長を選定するための基礎データを取得することを目的に、無機顔料に対して得られた吸収スペクトルと、照射レーザーの波長を変えて得られたラマンスペクトルについて検討をおこなった。

吸収スペクトルとラマンスペクトル

実験に用いた顔料はベンガラ、水銀朱、緑青、群青の4種である。これらの顔料に対して吸収スペクトルとラマンスペクトルを測定した。ラマンスペクトルは532nm、633nmおよび785nmのレーザーを照射することにより得た。

図21は顔料の吸収スペクトルである。ベンガラは540nmから長波長側での吸収が少ないのに対し、水銀朱はやや長波長側の580nmから長波長側への吸収が少ない。また、ベンガラと水銀朱では吸収の程度は今回測定をおこなった全波長領域にわたって、ベンガラの吸収が大きいことが明らかである。図22に水銀朱の各照射レーザーで得られたラマンスペクトルを示す。吸収の少ない633nmと785nmのレーザーを用いた場合、強いラマンスペクトルを得ることができるが、532nmではS/N比の悪いラマンスペクトルとなっている。一方、図23のベンガ

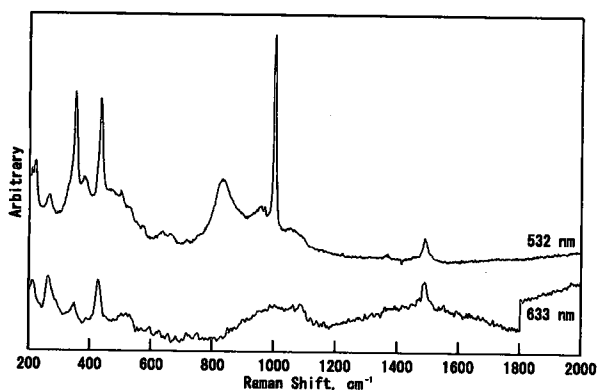


図24 緑青のラマンスペクトル

ラのラマンスペクトルでは、スペクトルの形状に違いがあるものの、ほぼ633nmと785nmのレーザーにより良好なスペクトルを得ることができた。

緑青と群青の吸収スペクトルでは、前者が520nm付近に吸収の少ない波長領域を有するのに対し、後者は440nm付近に吸収の少ない波長領域を有していることがわかる。両者とも785nmのレーザーではラマンスペクトルを全く得ることができず、照射強度を強くした場合、焼損することが観察された。緑青に対して、633nmのレーザーを用いたところ、かろうじてラマンスペクトルを得ることができ、さらに532nmのレーザーでは良好なラマンスペクトルを得ることができた(図24)。これに対し、群青では532nmおよび633nmのレーザーでも良好なラマンスペクトルを得ることが困難であった(図25)。

以上のことから、レーザーラマン分光分析により無機顔料の良好なラマンスペクトルを得るためには、分析対象となる無機顔料による吸収がない波長をもつレーザーを選択する必要があることがわかる。ただし、633nmのレーザーを用いて得られたラマンスペクトルのように、吸収の極小でなくてもある程度ラマンスペクトルを観測することは可能である。今回は、レーザーの波長と物質の相互作用を検討する上で、手始めに吸収の影響を検討したが、これに加えて蛍光を生じるかどうかを検討する必要がある。

考古遺物の測定例

加茂岩倉遺跡出土銅鐸 10号銅鐸および33号銅鐸を肉眼および実体顕微鏡により丹念に観察することにより、赤色顔料と思われる粒子の付着した箇所を検出することができる。検出箇所は10号銅鐸で11箇所、33号銅鐸で1箇所

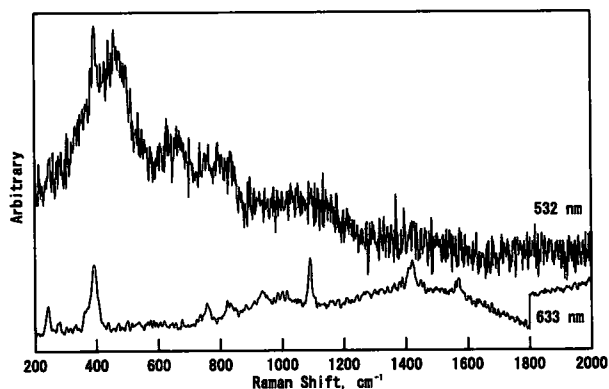


図25 群青のラマンスペクトル

所であった。10号銅鐸のひれに認められる錆掛の痕跡を示す直径約2mmほどの円状の窪み部分を除いては、きわめて微細な窪みに微小な粒子がかろうじて残存している状況であった。いずれの赤色顔料も土よりも下層、すなわち銅鐸本体に直接付着した状況で検出されている。これらすべての赤色粒子のラマンスペクトルのプロフィールが水銀朱の標準ラマンスペクトルと極めてよい一致を示したことから、10号銅鐸と33号銅鐸において検出された赤色顔料が水銀朱であることが明らかとなった。

中国・内蒙古自治区博物館所蔵大召寺壁画片 壁画片の黄色彩色部分に用いられている顔料については、蛍光X線元素分析によりヒ素の存在が確認されているものを用いられている顔料の同定には至っていなかった。この部分に対してレーザーラマン分光分析法を適用した結果、ラマンスペクトルが石黄の標準スペクトルと一致しており、黄色部分の彩色が石黄であることが明らかとなった。
兵庫県日下部遺跡出土灰釉陶器 この灰釉陶器の内面には痕跡程度に赤色顔料が残存している。蛍光X線元素分析においては、X線管球および検出器と分析位置の幾何学的な条件を整える必要があるが、このような陶器などの内面の凹部に対しては信頼性のある分析をおこなうことが困難となる場合がある。一方、レーザーラマン分光分析においては顕微測光分析が可能であり、場合によってはファイバースコープを使用することも可能である。こうしたことから、本灰釉陶器に対しては顕微測光法を用いてレーザーラマン分光分析をおこなった。その結果得られたラマンスペクトルにより、この灰釉陶器内面に痕跡程度に残存している赤色顔料が水銀朱であることが明らかとなった。

(高妻洋成)