



日府展

66回日府展市民講座
2019.5.26 都美術館

材料科学から 絵画を読み解く

～ゴッホの作品を例として～

佐藤勝昭
日府展理事
東京農工大学名誉教授(工博)



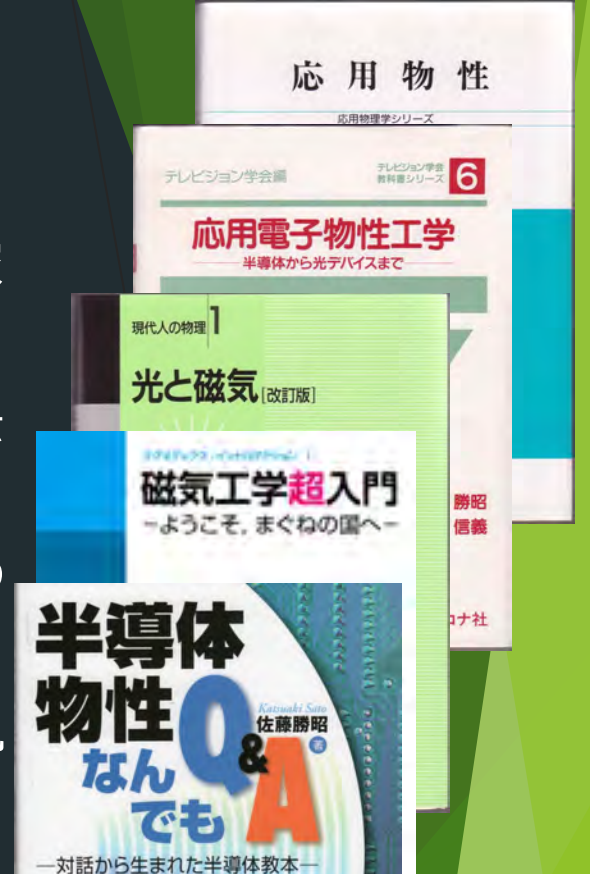


自己紹介

- ▶ 私は応用物理学の研究者であると同時に、洋画家です。
- ▶ 光物性・材料物性の科学的視点で絵具や絵画技法を観ると新たな発見があります。
- ▶ 以前の市民講座では、絵具の科学、北斎ブルーの材料科学などをお話ししました。
- ▶ 今回は、**ゴッホの絵画**を題材として材料科学の視点で読み解きます。

1966 京大大学院工学研究科修士修了
 1966-1984 日本放送協会
 1984-2007 東京農工大学
 2007-2018 科学技術振興機構

1970 日府展洋画部初出品
 現在 日府展理事・総務部長
 日府賞, 東京新聞賞, 中日賞他
 1974 第1回個展、2018まで個展16回



はじめに



- ▶ 私のゴッホの絵との出会いは、中1の時（昭和29年）に大阪市立美術館で観たゴッホ（複製画）展でした。
- ▶ 「夜のカフェテラス」の青と黄色のコントラストは今も脳裏に焼き付いています。
- ▶ その後、アーネムのクレラー・ミュラー美術館でゴッホの本物の絵をじっくり見る機会があり、子どもの時に受けた印象がさらに補強されました。
- ▶ ゴッホは妹に宛てた手紙でこう書いています。

「私はいま描いている作品『夜のカフェテラス』にただ夢中だ。...この夜の絵には黒は使われていない。特別なことをせずとも、美しい青やスミレ色・緑が、周囲の場所をシトロングリーンと薄い黄色、黄緑色へと彩っている。夜のライトスポットを描くことは、非常に楽しい時間だ...」

材料科学の視点で読み解く

ゴッホの黄色

ゴッホは黄色を愛した



- ▶ 弟テオに当てた手紙にこう書いています。
「この太陽、この光、どういえば良いのか、
良い言葉が見つからない。ただ黄色、薄い
硫黄の黄色、薄い金色のレモンという他は
ない。この黄色が実に素晴らしい。・・・
ああ、テオ！君がいつの日か南フランスの
太陽を見て、僕と同じように感じてくれれ
ば良いと思う。」

(アルル 書翰No522)

色の対比を研究したパリ時代



- ▶ パリ時代(1886-1887)ゴッホはしばしば花の静物画を色彩の研究のために描きました。
- ▶ 1886年友人に宛てた手紙でこう書いています
「僕は単純に花を描くことで、色の研究をしている。・・・青とオレンジの対比、赤と緑、黄色と紫色；野蛮な極端を調和させ、壊れていてなお中立的な色彩を探索している。」
- ▶ 「夜のカフェテラス」の青と黄色の対比もこの研究を通じて得た調和なのでしょう。



August - October 1887



アトリエをひまわりで飾り立てたい

- ▶ 「僕は、自分のアトリエを、半ダースもの「ヒマワリ」で、飾り立てようとおもっている。クロームイエローの生の色と、分離した色とで、いろんな背景をきわだたしてやろう、と、そんなことを考えているのだ。」
- ▶ それから、ブルーの背景で。白みがかったマラカイトグリーンからローヤルブルーの背景にいたるまで、さまざまにきわだたせてみたいのだ。そうして、オレンジレッドを塗った薄い木の額縁を付けようと思っているのだ。」
- ▶ アルル 1888.8 ベルナールへの書翰 (B15)

ゴッホの絵画手法(1)

ゴッホのパレット



<http://www.vangoghreproductions.com/art-techniques/palette.html>

時代とともに変遷したゴッホのパレット

初期(1880頃)



オランダ風パレット
- 暗い色 -



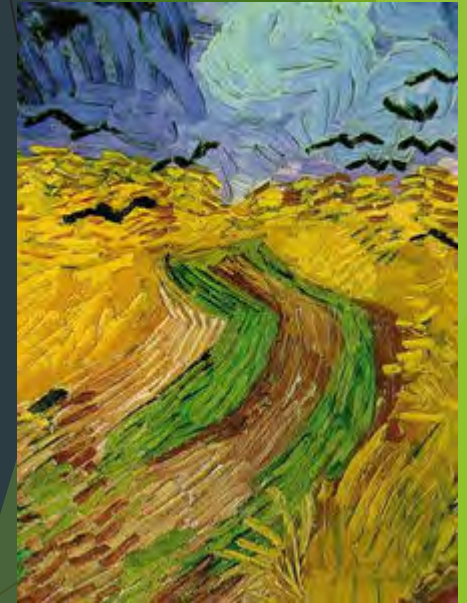
パリ時代
- 明るい色 -



アルル時代(1888)
ゴーギャンとともに







最後の作品



ゴッホの使った黄色

Yellows and oranges

	ネーブルスイエロー アンチモン酸鉛 $\text{Pb}_3[\text{SbO}_4]_2, (\text{PbSbO}_2)_2$	鉛含有
	亜鉛黄 クロム酸亜鉛 ZnCrO_4	6価クロム含有
	クロムイエロー (黄鉛) クロム酸鉛 PbCrO_4	鉛・6価クロム含有
	バンダイクブラウン 植物質の分解物 (腐食質)・フミン酸・豆炭、褐炭に近い土性物質から作る褐色の有機天然土性顔料	不安定



ゴッホの使った赤

染料系：不安定

Reds

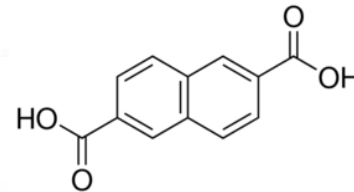
 レッドレーキ
ラックカイガラムシから抽出したラック酸 $C_{20}H_{14}O_{11}$ のレーキ化顔料

 バーミリオン
硫化水銀 HgS

水銀含有

 カーマイン (コチニール)
サボテンにつくカイガラムシから抽出したコチニール酸 $C_{22}H_{20}O_{13}$ をレーキ化

 マダーレーキ
茜から抽出したアリザニン $C_{12}H_8O_4$ のレーキ化顔料



ゴッホの使った青

耐久性のある、堅牢な絵具



Blues



コバルトブルー
アルミン酸コバルト $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$

粒子が非常に細かい、
光に弱い



プルシャンブルー（紺青）
フェロシアン化鉄カリウム $\text{K}_3\text{Fe}_3[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]_3$

遊離硫黄成分あり
混色注意



ウルトラマリンプルー（群青）
珪酸アルミニウムソーダ $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{12} \cdot \text{NaS}$

化学的に安定、
不変色



セルリアンブルー
錫酸コバルト酸化マグネシウム複合体 $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2 \cdot m\text{MgO}$

ゴッホの使った緑と白

Cr³⁺は安定
無毒

Greens



ビリジアン 水和酸化クロム $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

エメラルドグリーン (緑青)
アセト亜砒酸銅 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$

毒性強い

Blacks and Whites



印象派は黒を使わなかった
白はジンクホワイト (酸化亜鉛) とシルバーホワイト (炭酸鉛)

VERONESE
GREEN



ゴッホの絵画手法(2)

ゴッホのキャンバスとコンポジション



<http://www.vangoghreproductions.com/art-techniques/van-gogh-art-techniques.html>

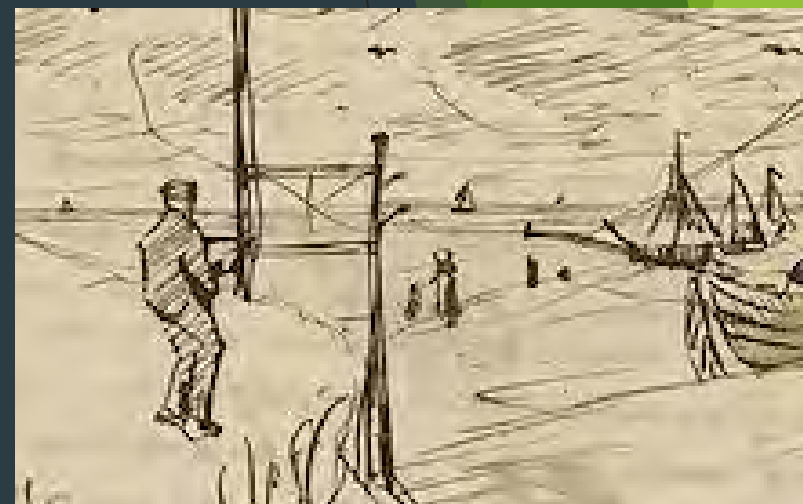
キャンバス・カートン

- ▶ ゴッホは、機械で繊細に織られた標準的なリネンを好みました。
- ▶ キャンバスフィラーとしては、鉛白（シルバーホワイト PbCO_3 ）、チョーク(CaCO_3 , CaSO_4)および硫酸バリウム(BaSO_4)を使っていました。
- ▶ 下塗りをせず、地色を活かすことで効果を出すことも行っていました。
- ▶ ゴッホは値段が安く持ち運びやすいカートンを練習用に使いました。1887年の「麦わら帽子の自画像」の変色は、カートンを使ったことによるとされています。



油絵の下書き

- ▶ ゴッホは長らく、コンポジションのための下書きに木炭を使っていました。
- ▶ アルルに来た1888年の9月、初めて伝統的手法を放棄する決断をしました。「木炭の下書きは無駄だ！ 勇気を出して絵具の色で下書きをしよう、その方がいい絵が描ける」
- ▶ 下書きの際にはフレームを使ったと思われます。



ゴッホの作品の変色に科学の目

REVIGOプロジェクト(ゴッホ美術館)が明らかにしたゴッホの絵画の元の姿

- ▶ 微小な試料を蛍光X線解析装置などを使って、絵具の成分を同定し、ハイパースペクトラルカメラを使って表面を撮影しました。そのデータと古い文献にあるレシピに基づいて実際に絵具を再現しました。
- ▶ この絵具を試験片に塗布して、ゴッホの使った色がどのように塗り重ねられているかを調査しました。
- ▶ 各画素において色の混合比がデジタル復元されました。

参考画像

蛍光X線解析装置
(分子科学研究所)

科学が解明した ゴッホのイリス畑の 元の姿

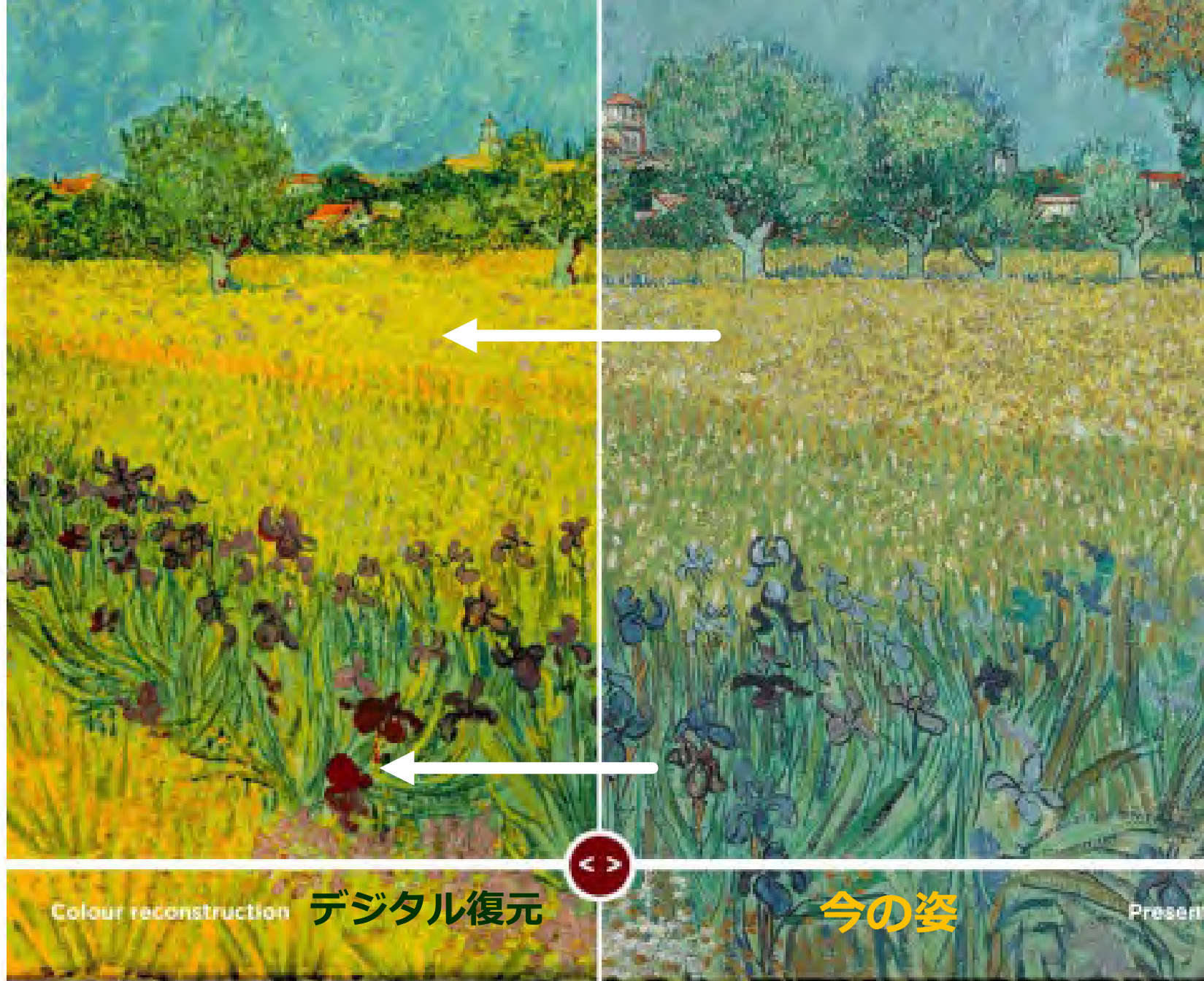
- ▶ ゴッホはエミールに宛てた手紙(622)で次のように書いています。

町は無数のキンポウゲで飾られた広大な草原に囲まれています—黄色い海です。これらの牧草地の前景は紫色のアイリスでいっぱいの境界線によって区切られています

- ▶ 作品の今の姿は、とても黄色い海とは言えませんし、アイリスも紫色ではありません。ゴッホは、花に後から非常に薄くレッドレーキを塗り重ねています。白い点々はもとはピンクであったことも明らかになりました。

- ▶ 褪色したり変色したりした色をデジタル復元すると、右の絵は左のように鮮明になりました。

- ▶ キンポウゲのクロムイエロー、アイリスの花に薄く塗り重ねた赤は完全に褪色していたのです。



Colour reconstruction

デジタル復元

今の姿

Present

Digital reconstruction of 'Field with Irises near Arles'

科学で復元した ゴッホの寝室の もとの色

▶ ゴッホはアルルの寝室についてこう書いています。(書翰554)

「壁は、淡いヴァイオレット。床は、赤のタイル。ベッドおよび椅子の木の色は、新鮮なバターのもつ黄色。シーツと枕とは緑がかったレモン色。ベッドの上掛けは緋色。窓は緑。化粧台はオレンジ色。水鉢は青。ドアはライラックの色。それで全部だ。」

▶ しかし、今見る作品の壁は空色、床は薄い黄土色です。

▶ デジタル復元すると寝室の床はピンクで、壁は紫がかっていて、書翰の通りであるとわかります。



Colour reconstruction

デジタル復元



今の姿

Present state

Colour reconstruction of 'The Bedroom' from the 'Touch Van Gogh' app.

クロムイエロー PbCrO_4

- ▶ 結晶は単斜晶系で、ナノロッド状に成長します。
- ▶ 2.12eV(580nm)付近にバンドギャップをもつ半導体です。酸化物イオンの2p軌道からなる価電子帯から、クロム3d-鉛6s混成軌道からなる伝導帯への**間接遷移**が吸収端を作ります。
- ▶ この吸収端が580nmより短波長の光を吸収するため透過光は**黄色**になっています。

Zhang et al., Science China Mater. Mar. 15, 2018による

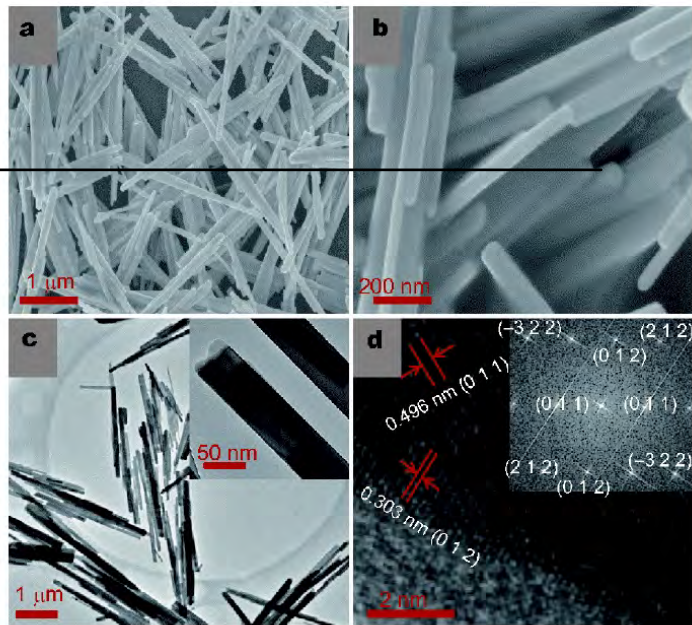
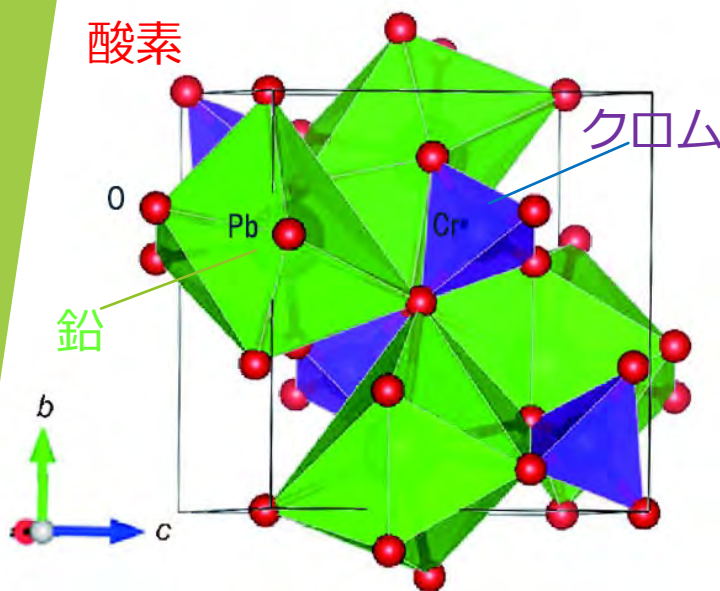
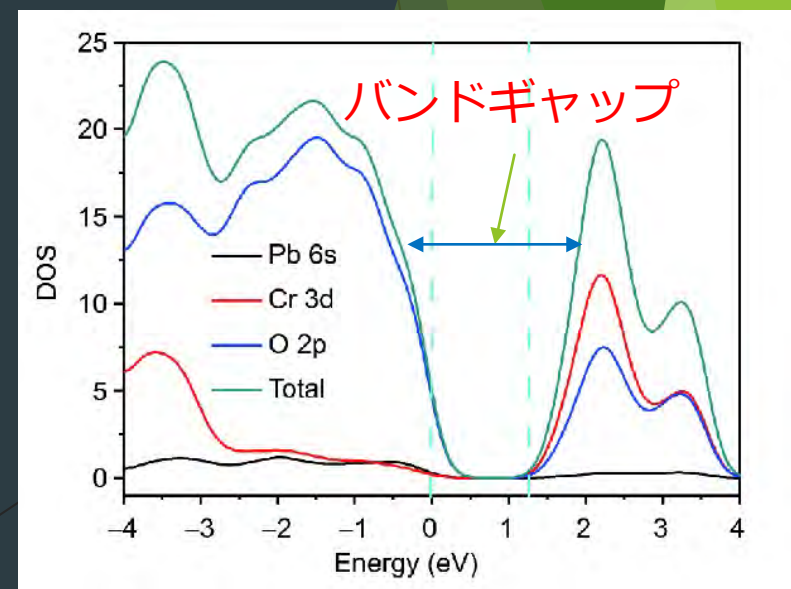
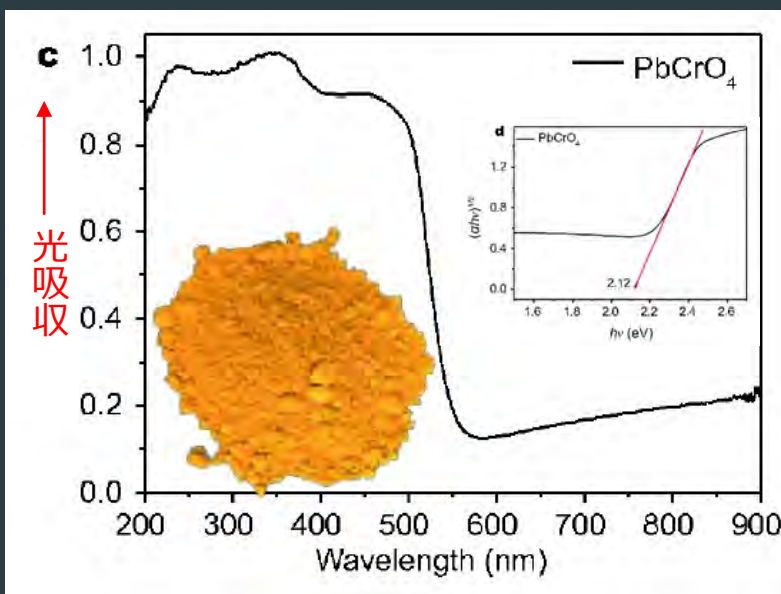
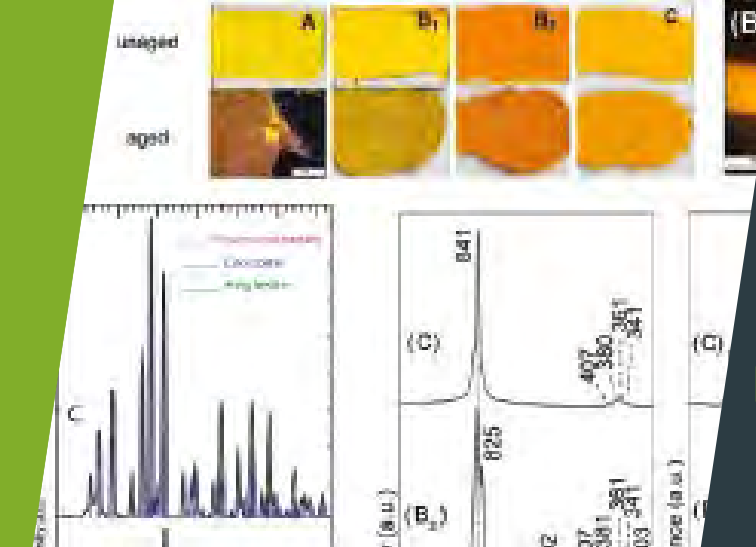


Figure 3 The FE-SEM images (a, b), low-resolution TEM image (c) and HR-TEM image (d) of the PbCrO_4 nanorods.



クロムイエローはなぜ変色したか

- ▶ 19世紀から20世紀初頭の油絵に使われたクロムイエロー系顔料(PbCrO_4 , $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$, または $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbO}$) が暗色化しています。
- ▶ 人工的に劣化した顔料を高分解能の μ -XANES, μ -XRF, EELSなどで解析しました。
- ▶ シンクロトロン放射光を使ったSR μ -XRD, μ -Raman, and mid-FTIR も行われました。
- ▶ クロムイエローの表面のクロムは、部分的に6価から3価に変わっていました。表面部分のクロムの2/3は3価になっていました。
- ▶ これが暗色化の原因でした。



analytical chemistry
Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Synchrotron X-ray Spectromicroscopy and Related Methods. 1. Artificially Aged Model Samples
Letizia Monaco,^{1,2} Geert Van der Snickt,³ Koen Janssens,⁴ Wout De Nolf,⁵ Costanza Miliani,¹ Johan Verbeeck,¹ He Tian,⁶ Haiyan Tan,⁷ Joris Dik,⁸ Marie Radepon,^{9,10} and Marine Cotte¹¹

¹Dipartimento di Chimica and ²CNR di Scienze e Tecnologie Molecolari (CNR-ISTM), Università degli Studi di Perugia, via Elce di Sotto 8, I-06123 Perugia, Italy
³Department of Chemistry, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, B-2610 Wilrijk, Belgium
⁴Department of Physics, Electron Microscopy For Materials Science (EMAT), University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, B-2020 Antwerp, Belgium
⁵Department of Materials Science and Engineering, Delft University of Technology, Mekelweg 2, NL-2628CD Delft, The Netherlands
⁶Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, CNRS UMR171, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 Quai François Mitterrand, F-75001 Paris, France
⁷European Synchrotron Radiation Facility, Polygone Scientifique Louis Néel -6, rue Jules Horowitz - F-38000 Grenoble, France

ABSTRACT: On several paintings by artists of the end of the 19th century and the beginning of the 20th Century a darkening of the original yellow areas, painted with the chrome yellow pigment (PbCrO_4 , $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$, or $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbO}$) is observed. The most famous of these are the various *Surflorers* paintings Vincent van Gogh made during his career. In the first part of this work, we attempt to elucidate the degradation process of chrome yellow by studying artificially aged model samples. In view of the very thin (1–3 μm) alteration layers that are formed, high lateral resolution spectroscopic methods such as microscopic X-ray absorption near edge (μ -XANES), X-ray fluorescence spectrometry (μ -XRF), and electron energy loss spectrometry (EELS) were employed. Some of these use synchrotron radiation (SR). Additionally, microscopic SR X-ray diffraction (SR μ -XRD), μ -Raman, and mid-FTIR spectroscopy were employed to completely characterize the samples. The formation of Cr(III) compounds at the surface of the chrome yellow paint layers is particularly observed in one aged model sample taken from a historic paint tube (ca. 1914). About two-thirds of the chromium that is present on the surface has reduced from the hexavalent to the trivalent state. The EELS and μ -XANES spectra are consistent with the presence of $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vitreous). Moreover, as demonstrated by μ -XANES, the presence of another Cr(III) compound, such as $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2$ [chromium(III) acetate hydrate], is likely.

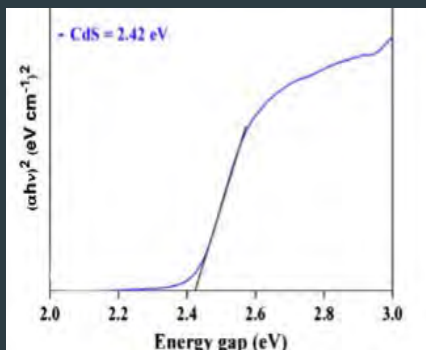
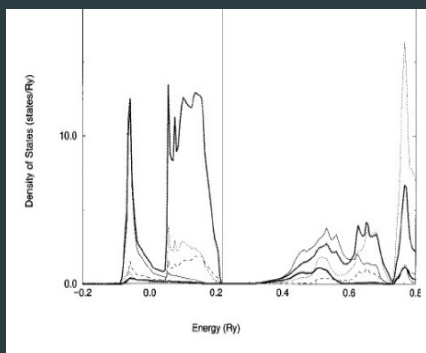
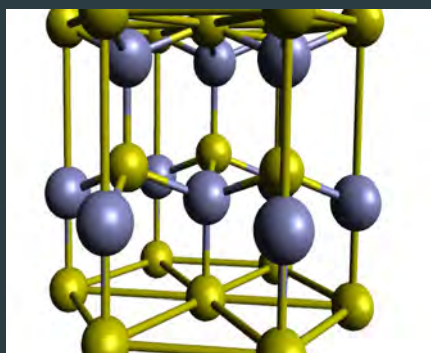
Recent years have seen a growing interest in paintings of the end of the 19th Century and the beginning of the 20th Century from the field of analytical chemistry dedicated to the conservation of works of art. Since the beginning of 19th Century, the industrial expansion has stimulated the development of synthetic pathways for many new materials, including various pigments such as chrome yellow, cadmium yellow (CdS), emerald green [$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$], viridian green ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), and lithopone white ($\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$). These new pigments were either synthetic, purer equivalents of the traditional pigments employed by painters in earlier periods or entirely new compounds, yielding brighter colors and providing new stylistic possibilities. Among these, chrome yellow pigments took an important position, outclassing because of their brightness and opacity, the already existing yellow pigments [such as Naples

by V. van Gogh (1853–1890),¹ G. Seurat (1859–1891),² J.M.W. Turner (1775–1851),³ J. Constable (1776–1837),⁴ P. Picasso (1881–1973),⁵ C. Pisarro (1859–1903),⁶ and J. Ensor (1859–1949),⁷ is also employed on a wide scale for industrial (painting of vehicles and air planes, road paint, and so on). Chrome yellow belongs to a class of pigments based on lead chromate (PbCrO_4 , yellow) and found in nature as mineral crocoite, lead chromate-oxide [$\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$, low-orange and found in nature as the mineral phosgenite with structure $\text{Pb}_2\text{O}(\text{CrO}_4)_2$], in which the lead cation is in a reddish shade, or lead chromate sulfate [$\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$], which the sulfate compounds are employed in shades of yellow.^{8,9} At room temperature, PbCrO_4 and $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$ respectively, have a monoclinic and orthorhombic

Letizia Monaco et al., Anal. Chem. 2011, 83, 1214-1223



カドミウムイエロー (CdS)も変色する



- ▶ 結晶は六方晶系で、ウルツ鉱構造です。
- ▶ 2.42eV(512nm)付近にバンドギャップをもつ半導体です。硫化物イオンの3p軌道からなる価電子帯から、カドミウム3s軌道からなる伝導帯への**直接遷移**が吸収端を作ります。
- ▶ 512nmの吸収端より短波長を強く吸収するので透過光は**強い黄色**になっています。
- ▶ 比較的堅牢ですが、右図の「青い花瓶の花」のカドミウムイエローが灰色っぽく変色、かつひび割れをおこした原因は、表面に塗布されたニスとの反応でシュウ酸カドミウム C_2CdO_4 ができたためと報告されています。



同じクロムでも 6価と3価で色が違う

- ▶ 6価クロム クロムイエロー
- ▶ $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{6+}\text{O}_4^{2-}$

- ▶ 3価クロム クロムオキサイド
- ▶ $\text{Cr}^{3+}\text{O}_3^{2-}$



ゴッホの色彩についての学び

- ▶ 鮮やかな色を混色せずそのまま画面に塗り付ける
- ▶ **強い色の対比**を用いることによって、自分の感動・印象を表現する
- ▶ **補色**を上手に使う
(夜のカフェテラス)
- ▶ シンボルとしての色を使う (太陽の黄色)
- ▶ クロムイエローなどは変色しやすい
- ▶ 染料系をレーキ化した顔料を薄く塗布したものは、褪色しやすい
- ▶ 保存のためにニスを塗ると絵具と反応して変色・剥離の原因になる

私の作品の中のゴッホ

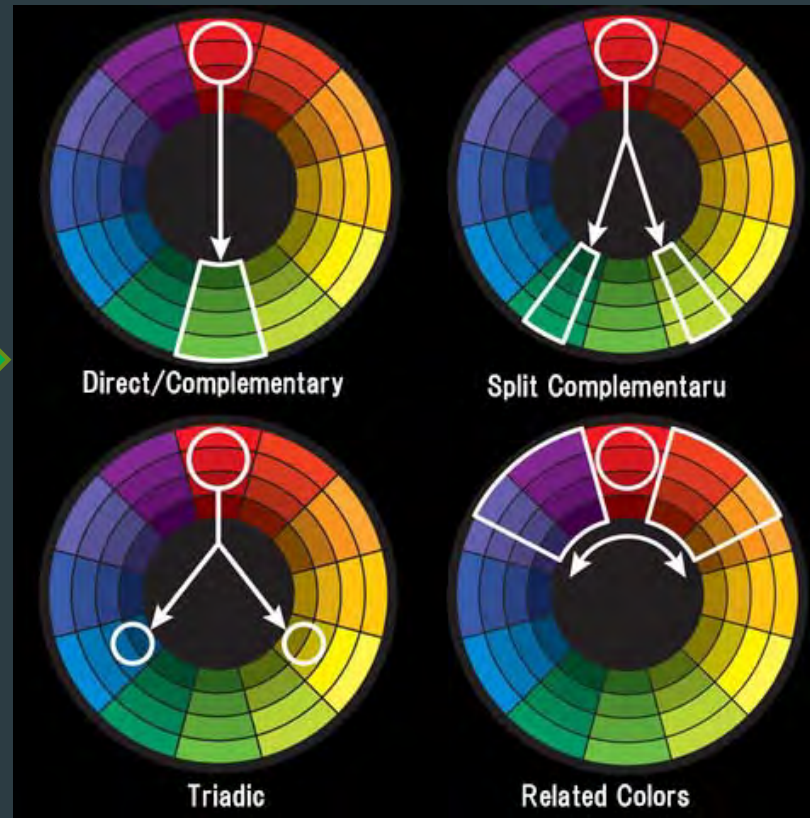


- ▶ 63回展に出品した「夕闇のカフェテラス」および今回66回日府展に出品した「クリスマスマーケット（ルクセンブルグ）」に用いた黄色は、私が無意識のうちにゴッホの影響を受けていたことを示しています。

参考

Juddの色彩調和論

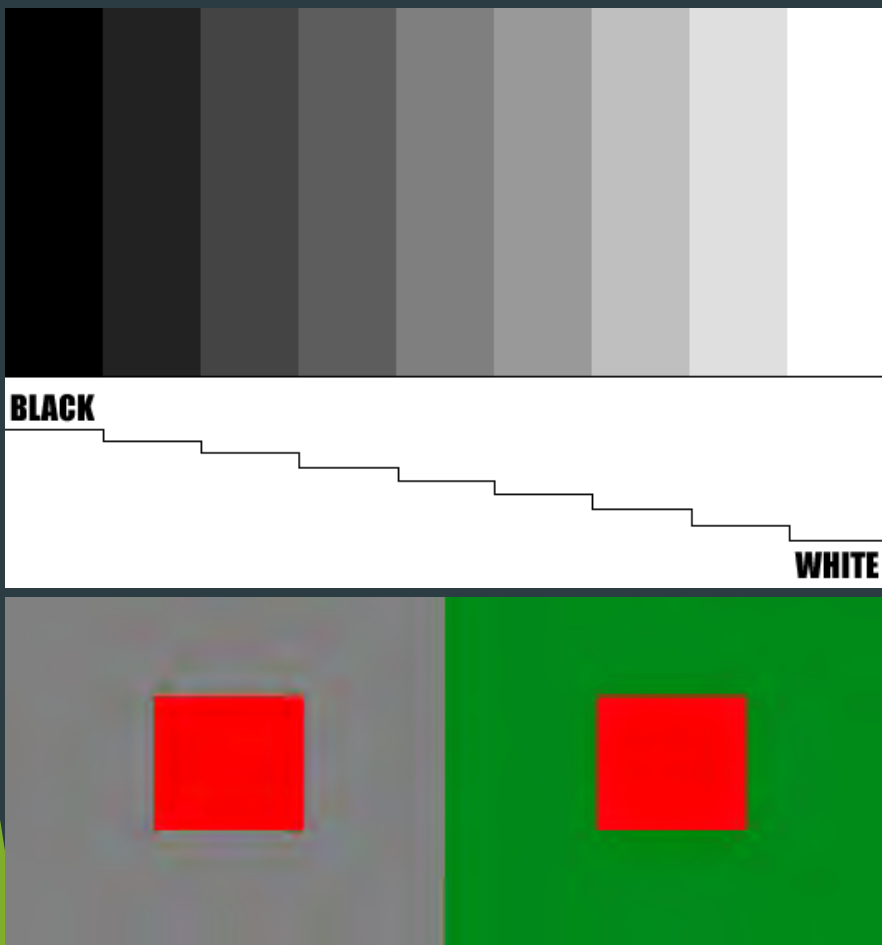
- ▶ Deane Brewster Judd (1900 - 1972) はアメリカの物理学者です。NBS(現NIST)において、先人たちの「色彩調和論」を4つの要素にまとめた論文「4つの色彩調和論」を1955年に発表しました。
- ▶ **秩序の原理** 色相環上で幾何学的な位置にある色どうしは調和する。
- ▶ **なじみの原理**
自然界でみられる色の変化など、見慣れているので馴染みやすく調和する。
- ▶ **類似性の原理**
色相やトーンに共通性のある色は調和する。
- ▶ **明瞭性の原理**
配色する色の関係が曖昧でなければ調和する。



K.L. Kelly and D.B. Judd, Color, universal language and dictionary of names, Washington DC: U.S. Department of Commerce, 1955 and 1976.

参考

マッハ効果はなぜ起きる



- ▶ マッハ効果とは、濃度差がある境界部において白い部分はより白く、黒い部分はより黒く見える効果のこと。目の錯覚である。
- ▶ 色の境界部分では隣接する色の影響を受けて、一方は明るく、一方は暗く見える。
- ▶ 隣り合う色が補色関係のときに互いの彩度が高くなったように見える効果を補色対比という。
- ▶ これは、視神経細胞間の**側抑制**のために一つの神経細胞を刺激すると、隣接する神経細胞の活動が抑制されることが原因とされる。

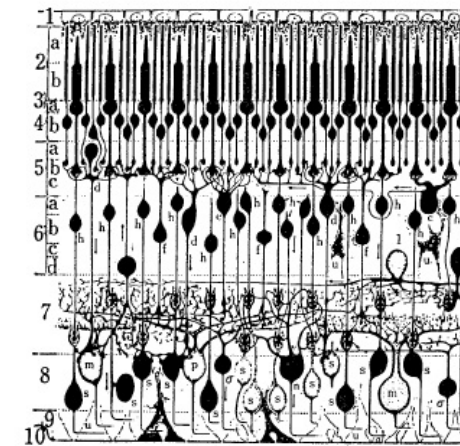


図 2 網膜の断面模式図 (Polyak)
1 色素細胞層, 2 錐体と杆体, 4 受容細胞, c 水平細胞
e, d, h などは双極細胞, l アマクリン細胞, m, s などは神経節細胞

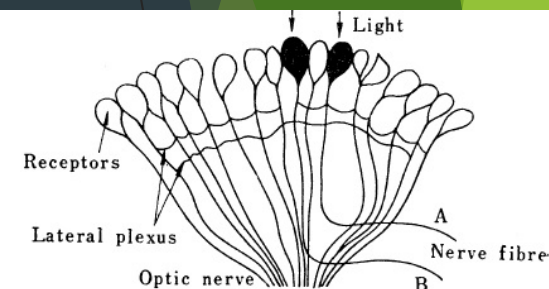


図 7 かぶとがにの視覚系

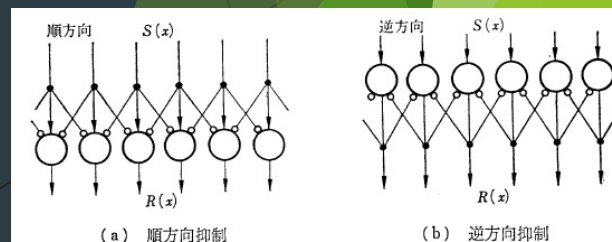


図 8 相互抑制回路
(→ は興奮性結合, —○ は抑制性結合を示す)