

# 環境科学・考古科学と分析化学 ～ X線分析と分子軌道計算の活用～

藤原 学\*

## 1 はじめに

30年近くにわたり「主にX線を用いた機器分析」というテーマを掲げて研究を行ってきた。分析対象は、学生の頃より合成してきた金属化合物・金属錯体試料から、森林土壌試料、環境水試料、毛髪などの生体試料、そして近年では考古試料へと徐々に広がってきた。分析対象を追加するたびに、まずはそれぞれの分野の一般的な分析手法による研究を行った。それぞれの対象試料の特徴を知り、自らの研究を進展させる段階に達したとき、それらの分野の知識と経験、さらに必要な機器分析装置の不足を強く感じざるを得なかった。そこで、結局は、これまで経験し馴染んだ手法でアプローチすることを選択した。特にX線光電子分光(XPS)法を含むX線分析法と分子軌道計算法を活用して、構成元素の化学結合状態を明らかにし、電子の観点より分析対象の物理的・化学的性質を説明することを試みた。それぞれの分野において、状態分析であるXPS法と分子軌道計算法を適用した例がこれまで非常に少なく、我々の報告を注目していただいたのは幸いであった。本稿では、これまでの対象試料における分析・解析結果のいくつかのうち、XPS法と分子軌道計算法の双方を適用する端緒となった金属錯体、そしてこれまでこれらの手法を適用した例がほとんどない環境試料と考古試料に限って紹介させていただきたい。

## 2 金属化合物・金属錯体試料

当初の10年間は、新規の遷移金属錯体を合成

し、それらの機能と電子状態・立体構造との相関について議論してきた。そこでは、中心金属イオン(M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znなど)と種々の置換基(X)を有した4座シッフ塩基配位子(salenH<sub>2</sub>)から金属錯体(M(X-salen))を合成し、置換基が中心金属イオンにおよぼす電子的效果と機能(酸化還元反応など)を一般的な機器分析手法(IRスペクトル, UV-visスペクトル, 磁化率測定, 電気化学分析, X線単結晶構造解析など)で評価した。龍谷大学では、これまで合成した一連の金属錯体および関連化合物(酸化物, 硫化物, ハロゲン化物などで広い定義では金属錯体と考えることもできる)のX線光電子(XPS)スペクトルの測定を行った。もちろん、これまでもいくつかの金属錯体のXPSスペクトルは測定されており、ピーク位置と電子状態の相関について議論されていた。また、ピーク形状(ピーク半値幅, サテライトピークの出現および強度など)について理論的観点から詳細に考察された。しかし、測定例や解析例は意外に少なく、対象とされた金属錯体の種類もそれほど多くない。

そこで、まず我々がこれまで合成してきた一連の遷移金属錯体を測定対象とした。すなわち、異なるドナーセット、置換基の有無などにより中心金属イオンの電子状態が少しずつ変化している、または立体障害を生じるバルキーな置換基の導入により立体(配位)構造が異なるMn(II, III, IV), Fe(II, III), Co(II, III), Ni(II), Cu(II), Zn(II)錯体のM(2p)XPSスペクトルを測定し、置換基効果および配位構造変化によるスペクトル

\*龍谷大学理工学部物質化学科教授

ピーク位置とピーク形状変化についてまとめた。ピーク位置については、予想通り、電子供与基の置換によりピークは低エネルギー側にシフトし、電子吸引基の置換によりピークは高エネルギー側にシフトすることが観測された。また、多くの遷移金属錯体ではメインピークの5~10 eV 高エネルギー側にサテライトピークが現れるが、その強度と観測元素上の不対電子数に関係があることが知られている。中心金属イオンの電子密度が高くなるにつれて、(サテライトピーク面積/メインピーク面積)の比が小さくなることが明らかとなった。さらに、通常は測定されない他の軌道電子のスペクトル、たとえばM(3s)、VB(価電子帯)におけるM(3d)など、およびXPSと同時に観測することができる3電子過程(L殻電子が放出、空になったL殻へM殻電子が遷移、L殻とM殻電子軌道間のエネルギー差により別のM殻電子が放出)のLMMオージェ電子スペクトルも観測し、金属イオンが関わる化学結合や分子構造などについての有用な情報を得ることができた。

ここで、現在でもまだ測定例が少ないため、「金属錯体からみたXPSスペクトル」と「XPSスペクトルからみた金属錯体」について整理しておきたい。XPSは試料の状態を問わず、粉末・結晶などをそのまま測定することができる。試料の磁性・溶解性・導電性などを考慮する必要がなく、ほとんど全ての金属錯体試料を前処理なしで測定できる。水素・ヘリウムを除く全元素を対象とするため、金属錯体を構成する元素、特に配位原子と中心金属イオン、を同時に測定できる。また、分子間相互作用の弱い金属錯体は単分子孤立系と考えられ、分子軌道計算に適した物質である。測定原理に電子が大きく関わっているX線分析も分子軌道計算と組み合わせて評価されることが多い。ここでは、スペクトルの理論的解釈が行われているだけでなく、物質を構成する原子の電子状態および原子間の化学結合状態が定量的に議論されている。このことは、理論に裏打ちされたX線分析法が、化学の本質へ容易に迫れる便利な

ツールであることを示している。ただし、電子を検出するため、測定室内は $1 \times 10^{-6}$  Pa以下の高真空となっている。付着水や結晶水はもちろん、配位水も脱離することが多いことに注意しなければならない。

この手法の一例として、Fig. 1に示した同じシッフ塩基配位子(salenH<sub>2</sub>)を有する平面4配位型の2価遷移金属錯体M(salen) (M = Co, Ni, Cu, Zn)について、DV-X $\alpha$ 分子軌道計算によって導出した理論と実測VB(価電子帯)XPSスペクトルをFig. 2に示す。低エネルギー側の最も高強度のピークはそれぞれの金属イオンの3d電子放出によって出現している。基準である0 eVの

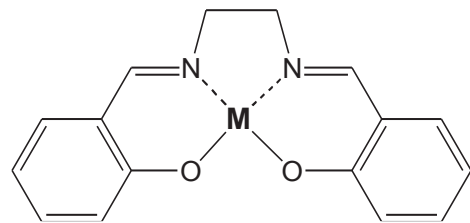


Fig. 1 Structure of M(II)(salen)s (M = Co, Ni, Cu, Zn).

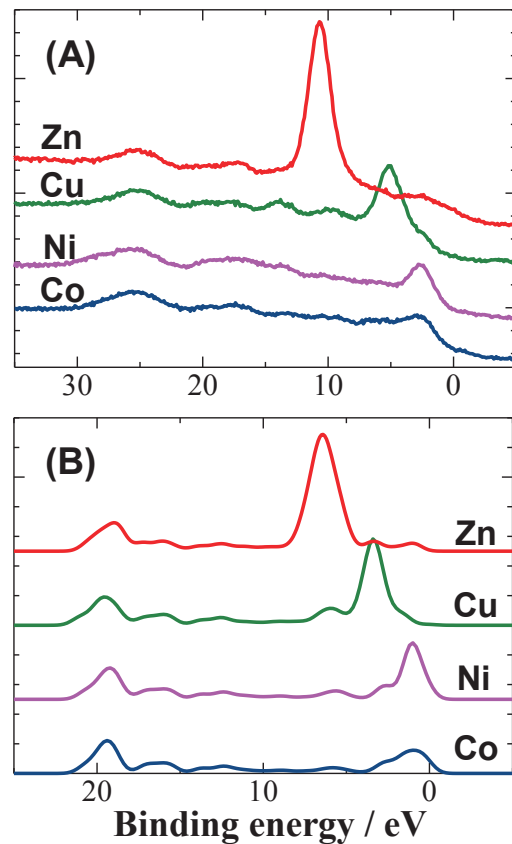


Fig. 2 Measured(A) and calculated(B) VB X-ray photoelectron spectra of M(II)(salen)s.

定義が双方で異なるためピーク位置がわずかにずれているが、ピーク本数、ピーク間隔、ピーク強度などは非常によく対応している。また、金属錯体にとってのXPSスペクトルは、多元素を同時に分析することができるためH、Heを除く構成元素全てを測定し、ピークシフト量から原子間の電子の授受の様子、すなわち、それぞれの化学結合の直接的な評価ができる。また、新しいエネルギー領域での測定を行うことにより、他の電子軌道（一般的な2p電子軌道だけでなく、3sおよび3d電子軌道）や多電子によるエネルギー緩和過程（3電子が関わるLMMオージェ電子）の情報を簡便に得ることができる。これにより、金属錯体の総合的評価へのXPSの有用性をより強調できると考えている。ただし、XPSは、エネルギー分解能がかなり低いため、測定原子の電子密度や立体構造のわずかな違いを検出することができない欠点を有している。すなわち、「金属錯体からみたXPSスペクトル」は、簡便に配位結合を含む化学結合状態を知ることができる便利なツールであり、「XPSスペクトルからみた金属錯体」はXPSの潜在能力を評価し、その可能性を広げることができる測定対象物質である。

### 3 環境試料

分析化学は、合成された純物質である無機化合物・有機化合物だけでなく、天然に存在する生体試料・環境試料、さらに産業廃棄物など無機化合物・有機化合物が複雑に混合した系も研究・測定対象とする学問である。さらに、従来の「分析化学」の枠をはみ出し、学際的かつ総合的な学問である「分析科学」へと大きく発展しつつある。

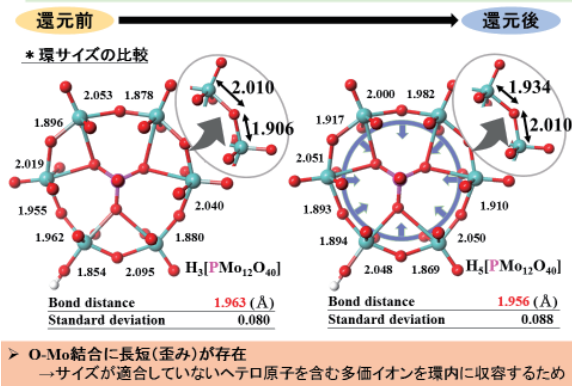
環境試料は、それぞれ気圏（大気）、水圏（河川・湖沼・海洋）、地圏（土壌）に存在し、非常に多岐にわたっている。これまで多くはそれぞれ独立して研究されてきたが、近年になり相互の関係が深くなりつつある。環境試料の特徴は、一般的に①気圏→水圏→地圏になるにつれて、多成分が混合し成分間で強く相互作用した複雑系となる。

②各成分の濃度範囲が広く、一般的に%からppbオーダーまでである。③分離操作が必要であるため、煩雑で時間がかかる。④サンプル数が多い。⑤スクリーニングを兼ねた簡易分析・その場分析（比色法など）と公定法によるサンプリング・前処理後の通常分析が並列して行われている。⑥自動分析（モニタリング）も行われている。⑦超高感度・同時分析法が強くと求められ、前処理で行われる分離法と組み合わせられたICP-MS、GC-MSなどが開発されている、などである。我々は、自然の営みを理解するため、人間の影響の比較的少ないと考えられる森林土壌の無機イオンの分布におよぼす気候（気温と降水）・地形（傾斜と方角）・植生（スギ、ヒノキ、マツ、コナラ、タケ）の影響を検討した。また、琵琶湖周辺の河川水においては、シリカ欠損（海へのケイ酸イオン供給量の減少）に注目し、14地点の河川で採水しモリブデンブルー法を用いてケイ酸イオンの定量を行った。市販の1000 ppmケイ酸イオン標準溶液を希釈し検量線を作成したが、時間経過に伴い測定用溶液の吸光度が増加した後に減少し始め、安定した値を得ることが困難であった。そのため、結果の評価には注意が必要である。リン酸イオンよりもケイ酸イオンの定量が難しい原因を分子軌道計算から評価してみた。12個のモリブデン(VI)、40個の酸素(-II)そして1個のヘテロ元素(ケイ素(IV)またはリン(V))がケギン構造を形成する。これが、モリブデンイエローである。これに10% L-アスコルビン酸水溶液を加えると、12個のモリブデン(VI)うち2個をV価に還元でき、ブルーに変色する。まず、分子モデリングシステムであるScigress(富士通)によって最適構造を求めた。その結果をFig. 3に示す。モリブデンのポリ酸が形成する環の中央にヘテロ原子(PまたはSi)が存在しているが、リン酸イオンよりもケイ酸イオンの方が大きいため環構造に歪(結合距離の大小)が生じている。

最適構造より得られる原子座標データを用いて、非経験的分子軌道計算法の一つであるDV-X $\alpha$ 法

で部分有効電荷を計算し、その結果の三次元可視化を行った (Fig. 4)。予想通り、モリブドリン酸還元体表面の極性が非常に高いのに対し、モリブドケイ酸還元体表面のそれはかなり低い。こ

### Keggin skeleton



### Keggin skeleton

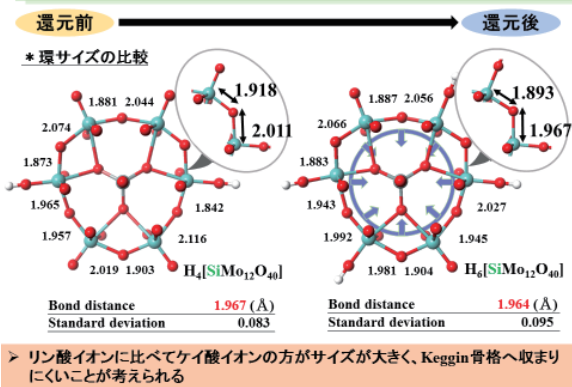


Fig. 3 Optimal structures of hetero-poly acids containing phosphorus and silicon before and after reduction.  
upper: phosphomolybdic acid  
below: silicomolybdic acid

### Electrostatic potential map

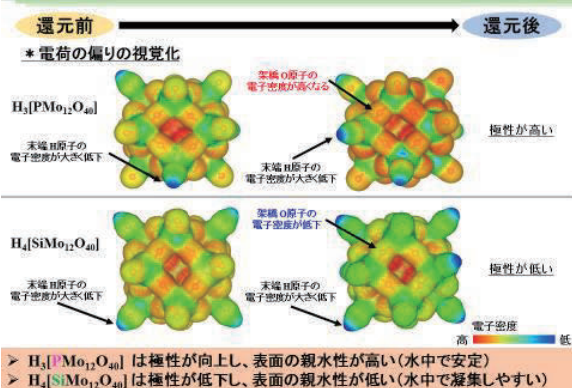


Fig. 4 Electrostatic potential maps of hetero-poly acids containing phosphorus and silicon before and after reduction.  
upper: phosphomolybdic acid  
below: silicomolybdic acid

のことより、ケイ酸イオン定量の際に、還元操作を行うと低極性の青色物質が水中で凝集し沈殿となりやすいことがわかる。そのため、吸光度の低下が起こっていることが理解できた。

## 4 考古試料

分析化学の対象となる考古試料には、生物遺物、土器・石器、ガラス・陶磁器、金属製品・古銭・金銅仏、布・織物、紙・印刷物、鉱物・岩石、木製品、絵画(壁、石、木、布、紙)、建築物などがある。本体は無機物、有機物、そしてそれらの複合物であるが、本体が有機物であってもその表面に無機顔料が塗布されている場合が多い。そのため、やはり考古試料の分析というとX線分析、特に蛍光X線分析が中心となっている。ほとんどの蛍光X線分析測定は大気下で行われており、X線を試料に照射し、発生する二次X線より多元素が同時に分析されている。分析の主な目的は、考古学分野の研究者が求める情報(素材・製法・産地・製作年代・保存法など)を提供することである。貴重な考古試料が分析化学者に提供され分析の依頼がなされた場合、まず行われるのは自らが専門とする従来の科学分析法を考古試料に適用することである。試料自身の原因のために精度や感度などの点で良好な結果が得られない場合は、次の段階である科学分析法を考古試料用に改良すること(試料室の大型化、光源のビーム化・強力化などを含めた光学系の改良、検出器の改良、新しい解析法の構築など)が行われる。さらに、考古分析科学の重要性が高まると、考古試料のための新規の科学分析法を開発することにつながる。我々が目指しているのは、従来の機器分析手法を用いて測定法と解析法を改良することである。

分析化学にとっての考古科学分析の特徴は、以下のようにまとめられる。①基準物質をそろえることができない。②再測定が許されないことが多い。③極微量であれば許される場合もあるが、基本的には非破壊分析であることが要求される。

④試料表面にダメージを与えないことが要求される。⑤移動不可能な試料がある。⑥試料サイズや表面の状態が一定していない。⑦真空下での測定が不可能な場合がある。⑧励起源・検出器と試料との距離・角度などの測定条件を一定にできない。⑨混合複雑系の固体試料である場合がほとんどである。⑩土壌中または風雨が直接あたる場所に非常に長い期間存在しており、原状を留めておらず表面層の剥離散逸などとともに試料の一部が化学変化を起こしている場合がある。⑪金属製品、岩石、土器、陶磁器、ガラスおよびそれらの表面に塗布された無機顔料などの無機化合物が中心である。⑫マッピング（二次元分布測定）の必要性やダメージの軽減などのために、迅速な測定が要求される。

さて、考古試料の科学分析では大気下における蛍光X線分析法が最も適用されている。しかしながら、重要な構成元素であるC, N, Oの検出はできず、また、検出された元素データより製造に用いられた素材の推定を行う主要成分分析がほとんどである。極微量成分も含めた定量分析は、かなり困難とされている。著者が所属している龍谷大学は浄土真宗の教えを建学の精神としており、およそ380年の伝統を引き継いでいる。龍谷大学の宮内図書館には、いくつかの国宝に指定された書物の他に、大谷コレクションとして名高い9000点以上の貴重な文物を所蔵している。その内容は、敦煌出土古写経、社会経済文書資料、本簡、碑文、拓本類、貨幣、染織断片、植物標本などである。また、整理されていない貴重資料も数多くある。我々は、せん佛、書画骨董、奈良絵本のいくつかを主に種々のX線分析法で測定・解析・評価した。本稿では、室町時代から江戸時代初期に製作された奈良絵本「竹取物語」と「伊勢物語」(Fig. 5)、そしてそこで使用された赤色顔料(辰砂と鉛丹)について紹介したい。

考古遺物における基本的な色として、赤・青・黄・白・黒の5つの色がある。その中で赤は、太陽、火、血(生命)を想起させ、神聖な色と考え

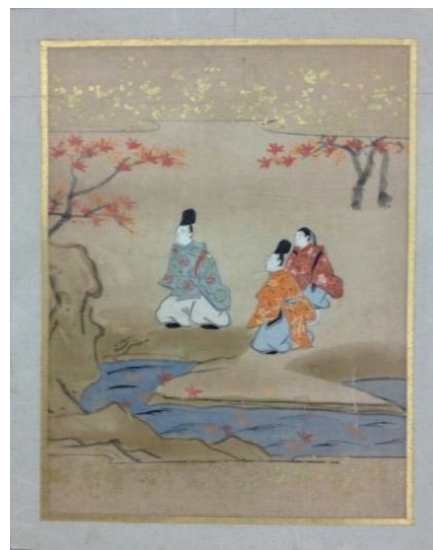


Fig. 5 Piece of "The Tale of Ise, No. 106 Tatsutagawa".

られてきた。代表的な赤色顔料は、辰砂 ( $\text{HgS}$ )、鉛丹 ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )、弁柄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) であり、これらはいずれも古代から広く使用されている。鉱物から直接的に採取されるため品位によって名称も色合いも異なるが、一般的に辰砂と呼ばれる顔料は深紅色を呈している。また、古代中国では水銀と硫黄を混合し焼いて硫化水銀を工業的に生産することも行われており、それは銀朱とも呼ばれやや黄みがかかった鮮やかな赤色をしている。一方、鉛丹は文字通り鉛の丹(水銀系顔料の赤のこと)であるが、それより黄味が強いところから黄丹とも呼ばれていた。鉛丹は被覆力に富み、広い面積の塗布に適しているが、辰砂より化学変化を起こしやすいという欠点がある。辰砂より安価であるため、その代用品として建造物や仏像などの広い面積の彩色に使用された。

品位の高い奈良絵本では高価な顔料が使われているのに対し、中位のものではより安価な顔料および染料が使用されている。今回、試料対象とした中位の奈良絵本において、赤色彩色部分には高価である辰砂は単独で用いられておらず、多くは橙色に近い鉛丹とほぼ1:1の比で混合して使われている。これらの色は、2つの顔料の混合比によってはもちろんのこと、加熱操作や膠の添加などによっても変化する。そこで、この混合顔料の色と種々の操作(混合・加熱・膠添加)との相関

を検討した。XPS スペクトルでは大きなピークシフトとともに新たなピークの出現が観測され、奈良絵本断片に塗布された顔料の化学状態が多様化していることが示唆された。また、顔料粉末試料の XRD パターンでは、わずかであるが面間隔が伸びており、種々の操作によって結晶構造の変化が起こっていることが明らかとなった。顔料試料（辰砂と鉛丹）と奈良絵本断片から採取した赤色顔料の Hg(4f) および Pb(4f) XPS スペクトルを Fig. 6 に示す。Hg(4f) においては、ピークの低エネルギー側へのシフトと新たなピークの出現を含む広幅化が、一方、Pb(4f) においては、ピークの高エネルギー側へのシフトと広幅化が観測された。2つの顔料の混合操作によって辰砂の S 原子から鉛丹の Pb への強い電子供与が起こり、Hg から S を通した Pb への電子の流れからスペクトル変化を説明できる。このことは、辰砂と鉛丹の混合系の分子軌道計算結果からも顔料間の相互作用の強さが示されている。

顔料試料（辰砂と鉛丹）の XRD 分析の結果（膠添加の効果）を Fig. 7 に示す。200°C までの温度可変測定もを行い、また XRD 分析と同じ条件で UV-vis 反射スペクトルを測定した。このことに

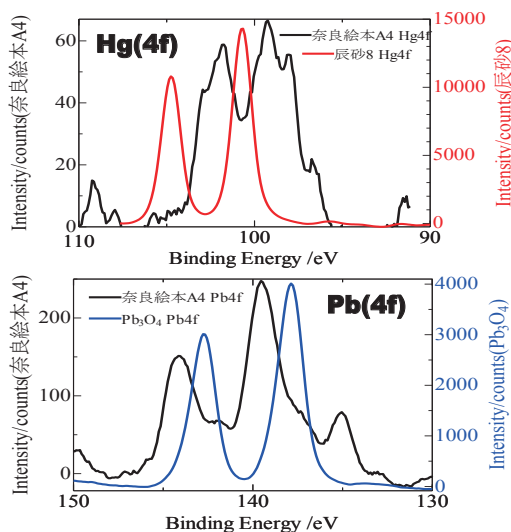


Fig. 6 Hg(4f) and Pb(4f) X-ray photoelectron spectra of HgS and Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectively, together with the red pigment collected on No. 106 “Tatsutagawa” of “The Tale of Ise, Naraehon”.

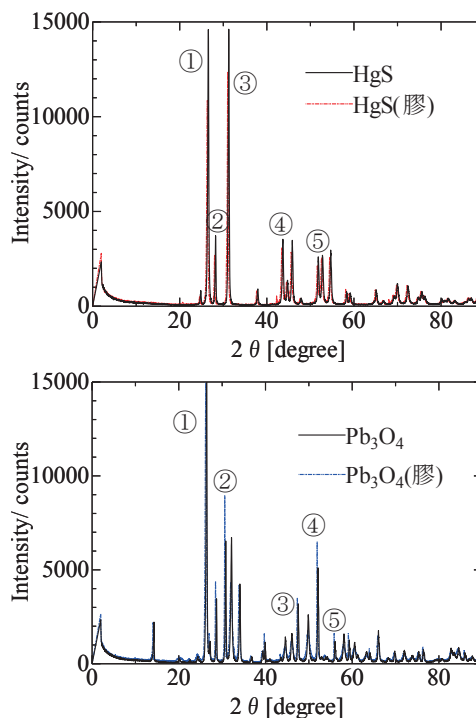


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of HgS and Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with and without glue addition.

より、顔料の結晶構造の変化とそれらの色の変化（反射ピーク位置のシフト量）がよく対応していることが確認できた。それぞれの XRD ピーク位置から求めた結晶の面間隔の変化率より、4つの操作の結晶構造ならびに色変化におよぼす影響の強さを評価した。それによると、いずれの顔料においても、操作の中で膠添加による結晶構造変化が最も大きい。辰砂については、膠添加 (0.355%) > 加熱操作 (0.282%) > 混合操作 (0.124%) > 加熱後室温まで冷却 (0.045%) > 粉碎操作 (0.016%) の順となった。膠添加による結晶構造変化が加熱操作よりも大きいことが明らかとなった。鉛丹については、膠添加 (0.388%) > 混合操作 (0.145%) ≒ 加熱後室温まで冷却 (0.140%) ≒ 加熱操作 (0.140%) > 粉碎操作 (0.022%) の順となった。鉛丹においても膠添加による結晶構造変化が最も大きく、予想に反して加熱操作は混合操作よりも変化が小さかった。

## 5 おわりに

金属化合物・金属錯体で行ってきた研究手法を

環境試料や考古試料に適用したところ、非常に興味深い結果を得ることができた。今後、さらに測定試料の対象を広げ、測定条件等を変化させて検討していきたい。このX線分析（主にXPS法）と分子軌道計算（DV-X $\alpha$ 法）を組み合わせた研究を進展させることにより、電子の観点から物質を眺め、その物質の化学結合における特徴を説明することができる。ここで得られた成果は、材料の性能に影響をおよぼす因子を理論的な裏づけの下に明らかにし、材料開発の新しい指針を与えることができるのではないかと考えている。さらに、

多様な一連の試料の分析結果よりそれぞれの機器分析法の潜在的な能力を含めた評価にもつながることを期待している。

このような原稿を発表する機会をいただき、これまで行ってきた研究を見つめ直し、これからの展望に思いを馳せることができました。関係各位に深く感謝申し上げます。なお、ここで紙面が尽きたため、参考文献等は割愛させていただきます。問い合わせがありましたら、個別に対応したいと思います。