

トルコ青とトマト赤 (1)

トプカプ宮殿のイズニック・タイルー

“Turkish-Blue” and “Tomato-Red” (1) –Iznik-Tile in Topkapi Sarayı–

寺井 良平 寺井ガラス技術事務所*
Ryohei TERAJ

キーワード：イズニック・タイル，トルコ青，銅イオン発色，配位子場理論，正方変形，織部緑釉，銅赤，表面プラズモン，トマト赤，柿右衛門赤，吹屋ベンガラ，新ベンガラ合成法

トルコのイズニック・タイル

トルコ・イスタンブールのトプカプ宮殿には，その内外に仰天するような素晴らしいタイルが至るところに張られている．もちろんトプカプ宮殿に限らず，トルコの方々のモスクや教会にもすばらしいタイルがふんだんに使われているが，その殆どは，ペルシア時代からの古いタイルの伝統に加え，中国・陶磁器の影響も受けながら，オスマン・トルコ最盛期の17世紀頃に作られたものであるという．陶器タイルのことをトルコでは chine（“中国”と同義語）というのも面白い．これらタイル生産の中心となったのはイスタンブール対岸の古都イズニックであった．だからイズニック・タイルと呼ばれることがある．しかし原料の枯渇からか，17世紀も終わりの頃には次第に衰退し，タイル生産の主導権は更に東南に位置するキュタフヤに奪われ，今日では最早その繁栄の面影が全く見られない．

「トルコ青」とトルコ石

トルコのタイルで特に目立つのは，白地に描かれた紺色のコバルト・ブルーとともに，トルコ独特のあの「トルコ青」という呼び名の青色釉薬であろう．コバルト・ブルーと一緒に用いられていても，一際目立つ印象を与える．この青は「トルコ石：turquoise」の青に似ている．それもそのはず，どちらの色も共に銅イオンが関係している．

トルコ石の主産地は，今日，アメリカが最も有名

* 〒 567-0815 茨木市竹橋町 11-11-303
tel & fax 072-626-9140
E-mail/rterai@earth.zaq.jp

であるが，古来，ペルシアやトルコでも産出し，ここトルコを経由してヨーロッパに運ばれたため，この名が残ったといわれる．今でも少数ながらトルコ南部にその産地があり，加工場や市場もある．先年トルコを訪れた時，ジャガイモ畑の真中の，とある「宝飾品加工場」で，壁にかけられた素晴らしいトルコ石宝飾品に魅せられ，懸命にその写真を撮っていたところ，ふと気づくと，何人もの店員にシッカリ監視されていたことがあった．

トルコ石は $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ という化学式をもつ．そして銅イオンが塩基性リン酸アルミの構造に組み込まれ，これが発色の原因となっている．今日では合成品もあり，物によっては，かなり安く売られているのが見つかる．

ガラス中での銅の色：青と緑と赤

銅イオンは，結晶の中で，あるいはガラス質マトリックスの中で，いろいろな色を与える．水溶液でも発色する．たとえばガラスの場合，大気中や酸化雰囲気で溶融されると青色か緑色を与える．同じ酸化雰囲気でも，ある場合には青色に，ある場合には緑色に発色するが，これには微妙な組成の変化が重要な役割を演じている．

また，弱い還元条件では，発色に関係する電子軌道（3d 軌道）が充足されたままなので，ほぼ無色になる．更に強く還元すれば赤色に発色するが，これは銅が金属にまで還元され，微細粒子のコロイド状態となり，発色したものとされている．

◎解説

アズライトとマラカイト

ところで、銅を含む各種宝石の中にも、その組成や構造が類似していながら、含有される銅イオンの状態によって、青色と緑色の異なる色を与えるケースがいくつか知られている。例えばアズライト（藍銅石）とマラカイト（孔雀石）がそれにあたる。表1にそれらの違いの主要点を示す。

表1 アズライトとマラカイトの性質比較

	アズライト (藍銅石)	マラカイト (孔雀石)
化学式	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
色	青, 紺	緑
化学的に	やや不安定	安定
塩基度	大	小
CO_3/Cu 比	0.7	0.5
反射ピーク位置	より短波長側	より長波長側

どちらも塩基性炭酸塩であるが、アズライトは青色の岩絵具顔料として有名であり、「岩群青」とも呼ばれ、日本画では現役の顔料として使われている。西洋でも青色顔料としてフレスコ画に多用されているが（たとえばルーマニア・モルドヴァ地方の中世教会壁画）、化学的にやや不安定で、水などと反応して化学変化を生じ、次第にその色を失い、より安定なマラカイトに変質する傾向がある。この変質防止のため、教会壁画の場合、下地の漆喰の上に木炭の層を作り、直接アズライトが漆喰に触れるのを避けるなどの特殊な工夫が施されている。ルーマニアの教会壁画の青色は、こうして数百年の風雨に耐えてきたものらしい。

一方、マラカイト（孔雀石）は非常に安定な鉱物で、その見事な緑色が王侯貴族に好まれ、たとえばエルミタージュ美術館（サンクト・ペテルブルグ）には、一部屋すべて「孔雀石」で飾られた「孔雀石の間」が存在する。ここでは壁や柱はもちろんのこと、広間に置かれたいくつかの等身大の花瓶にまで「孔雀石」が用いられていて、人々の目を驚かす。

トルコ石と鉄トルコ石

ところで、問題のトルコ石の場合は、晴天の空を思わせる見事な青（空）色であるが、似た結晶構造

を持つ鉄トルコ石の場合には緑色になる。鉄トルコ石は、トルコ石の中のアルミ（Al）の一部が鉄（Fe）に置き換えられたもので、Feが増えるほど緑色が濃くなるという。

このように銅イオンを含む天然の鉱石には、その組成が類似していながら、その構造のわずかな変化、組成のわずかな変化によって、青色と緑色の両方に発色する場合がいくつかある。

この傾向は色釉薬の場合も同じで、似た組成の釉薬でありながら、緑色に発色する「織部釉（銅織部）」と、青色に発色する「トルコ青釉」がある。どちらの色もやや酸化性の炎で焼かれた場合に発色するが、どうしてある場合には青色となり、またある場合には緑色となるかは、微妙な配合や焼成技術のなせる業とされてきた。

銅イオン含有ガラスの吸収スペクトル

ガラス中の銅イオンによる発色を測定・研究したレポートはかなりの数に上るが、最近報告された Volotinen らの研究論文は、銅イオン（ Cu^{2+} ）の正確な吸収ピークを得るため、ガラス試料の両面の反射損失を差し引き、更に不純物の影響を取り除くため、銅を含まない同一組成のガラスを用いて、その吸収ピークを補正し、純粋なピークだけを取り出す工夫をしている。彼らの得た実験結果を図1(a)に示す。

この図から、今までに得られた Cu^{2+} イオンの吸収曲線とほぼ同じく、波長 770-830nm にやや幅の広い非対称なピークの存在することが分かる。

彼らはこの吸収ピークを、波数（波長の逆数・単位 cm 当りの光の振動数）に対してプロットして数学的に分解し、二つのガウス型ピークをややずらして重ねることによって、この吸収ピークが完全に表現 (fitting) できることを見出した。図1(b)はその一例を示している。つまり、 Cu^{2+} イオンの吸収は、かなり近似した二つのプロセス（波数：500-1250 cm^{-1} の差）によって齎されていることを示唆したのである。この二つのピークの高さはガラス組成によって 1.5-5 倍の違いがあり、どちらのピーク幅も組成の複雑化に伴ってやや増加する。このように銅の着色を二つのガウス型ピークによって表す考えは Cable らの報告でも見られるし、古くは Bamford らの報告に

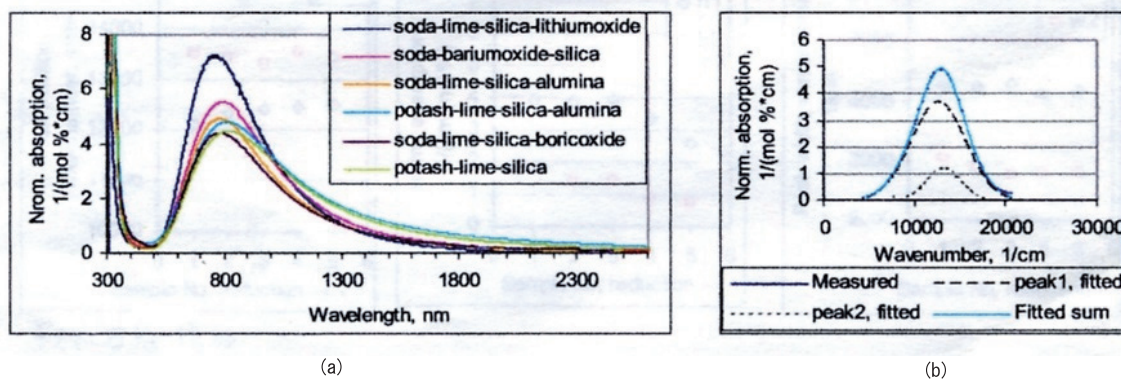


図1 (a) 各種ケイ酸塩ガラスにおける Cu^{2+} イオンの補正された吸収ピーク曲線
(b) Na-Ca-Al-SiO_2 ガラス中の Cu^{2+} イオンの着色ピークに fit する二つのガウス型曲線

においても幅広ピークの原因が複数の発色原因に基づくことを推察している。

銅イオンの酸素配位構造

銅の発色は、 Cu^{2+} イオンの d-d 電子遷移による。これを理解するには、配位子場理論 (ligand field theory) に基づく考察が必要となる。

銅は、遷移金属元素の一つで、その外殻には10個の電子を収納できる 3d 軌道と、更にその外側の最外殻 4s 軌道に一個の電子をもつ。そして、その最外殻の 4s 電子一個を失うと一価の Cu^+ イオンに、更に 3d 軌道の電子一個、合計2個の電子を失うと、二価の Cu^{2+} イオンになる。つまりこの場合には、3d 軌道に残る電子は9個となって、一個の電子の空き (vacancy) ができる。電子3個を失う Cu^{3+} イオンは実際には生じないらしい。

銅イオンが結合する相手の陰イオンが酸素の場合、銅は例外なく酸素6個によって囲まれ、いわゆる酸素6配位の正八面体構造を作る。その構造単位を図2に模型的に示す。ただし、銅イオンの酸素配位は後述する「正方変形」を受けるので、z 軸上での Cu-O 間距離 (a') は x と y 軸上の距離 (a) と若干異なる。Gaskell らはリン酸塩ガラスについて、中性子散乱法を用いて、 $a'=0.251\text{nm}$ 、 $a=0.196\text{nm}$ になることを示した。

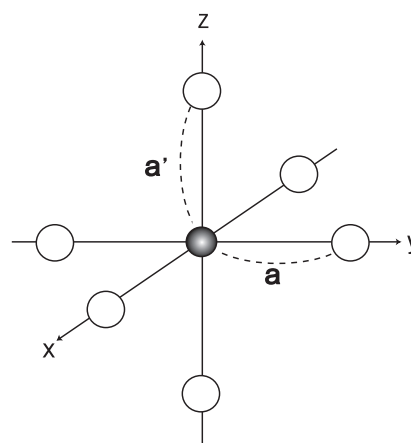


図2 正八面体配置をとる中心銅イオンと配位子（酸素）との幾何学的な関係（ただし正方変形を受けて $a' > a$ となる）

Cu^{2+} イオン・d 軌道電子の結晶場分裂

図2に示したような酸素6個を配位した Cu^{2+} イオンの d 軌道電子 (9 個) は、磁気量子数に対応して5種類の電子群に分かれるが、これを幾何学的な位置から見ると、二つのグループに大別できる。

一つは銅イオンと酸素イオンを結ぶ直交座標軸の上、つまり結合軸方向 (x, y, z) と一致して展開する電子軌道をもつもので、配位子（酸素）との距離が比較的近いグループ (e_g) である。もう一つのグループは直交座標軸上ではなく、結合軸の軸間に広がる電子軌道をもつグループ (t_{2g}) で、酸素との距離が第1グループに比べると相対的に長い。

通常自由金属イオンとして孤立して存在する時に

◎解説

は(図3(a)),すべての電子軌道は縮退して安定化しているが,その周囲を酸素6個によって囲まれると,前者の e_g グループ(記号: d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ の2種類の電子軌道)は酸素イオンによるかなり強い斥力を受けて不安定化するのに反して,後者の t_{2g} グループ(記号: d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} の3種の電子軌道)は酸素イオンとの相互作用・斥力が前者よりも少なく,安定化している.つまりこの二つのグループはそれぞれ配位子との静電的な相互作用の程度が異なり,結晶場分裂(crystal field splitting)を引き起こす.この様子をエネルギー・レベル図で示すと図3(b)のごとく表現される.

電子軌道の正方変形

しかし現実には,先にも述べたよう,Cu中心イオンの周辺は正確な八面体配位構造ではなく,いくらかの構造的歪みを伴う.つまりz軸上にある配位子2つは,x軸とy軸上にある4個の配位子と比較して,相対的に中心のCuイオンから遠い位置を占めて($a' > a$),酸素配位子から受ける斥力をできるだけ小さくし,軌道全体を安定化しようとする.このような構造変化をJahn-Teller効果による「正方変形」(tetragonal distortion)と呼ぶ.したがって,図3(c)にあわせて示したように,エネルギーの高いレベルの e_g 軌道も,エネルギーの低い t_{2g} 軌道も,この効果を受けて,それぞれ共に分裂し,結果として系全体のエネルギーは低下し,安定化することになる.

d-d 遷移と光吸収スペクトル

このようなイオン構造を含むガラスに光が入ると,入射光のエネルギーの一部を吸収して,レベルの低い電子群(t_{2g})に属する電子が高い軌道レベル(電子の空きがある $d_{x^2-y^2}$ レベル)へと励起される.いわゆるd-d電子遷移である.そしてこれに必要なエネルギー吸収が当該スペクトルにおいて吸光度の極大を与えることになる(図1).この場合のエネルギー差($10Dq = \Delta_o$)がおおよそ波長770-830nmに相当し,複数のプロセス(P1とP2)の存在を受けて,非対称でやや幅広の吸収ピークを与えることに

なると思われる.

赤色領域の補色：青緑色

こうして Cu^{2+} イオンを含有するガラスに光が入射すると,波長(770-830nm:赤色領域)の光が幅広く吸収され,そのため透過する光の色は,その色の補色,つまり青緑色となって人には認識される.すなわち「トルコ青」(あるいは織部緑)の発生である.

なお,ピークがやや幅広となるのは,前述のように,一つには正方変形の影響として説明できるが,同時に,vacancy(空きのある電子軌道)の挙動,及び関係する電子間の相互作用,あるいは非共有電子の磁性や結晶格子振動の影響などから来るとも考えられ,この辺りのことは必ずしも明確ではない.

「トルコ青」と「織部緑」

それでは,同じ酸化雰囲気中で生ずる「青」と「緑」の変化の差はどう説明できるのか.

Bamfordは,少量の銅をドーブした B_2O_3 - Na_2O - CuO 系ガラスの Na_2O 量を変化させた場合の吸収スペクトルで, Na_2O 量が増加すると,その色が「淡い緑」から「トルコ青」,更に「青色」へと変化する様子を示した.ただしその吸収曲線(図4)には,余りピーク位置に目立った変化が見られない.一般に銅イオンの発色の組成依存性は吸収曲線上には明瞭に現れないことが多い.しかし多くの研究者の報告では,ガラス構造の弛緩(例えば非架橋酸素の増加など)が進むほど,吸収ピークがやや短波長側に移動し,結果としてガラスがより青く見えることを示している.アズライトとマラカイトの例(表1)でも,塩基性の増加が青色を与えている.

このことはもっと織部釉に近い組成のガラス(釉薬)の研究によって,はっきりと証拠立てられている.図5は,高嶋によって研究された $0.3K_2O$ - $0.7RO$ - $0.35Al_2O_3$ - $3.25SiO_2$ の基礎組成の釉に3%の CuO を添加した場合の,今度は反射スペクトルを示す.ピーク位置の波長がほぼ見た目の色に当たすることに注意が必要である.

ここでROに① $0.3MgO$ - $0.4CaO$, ② $0.7CaO$, ③

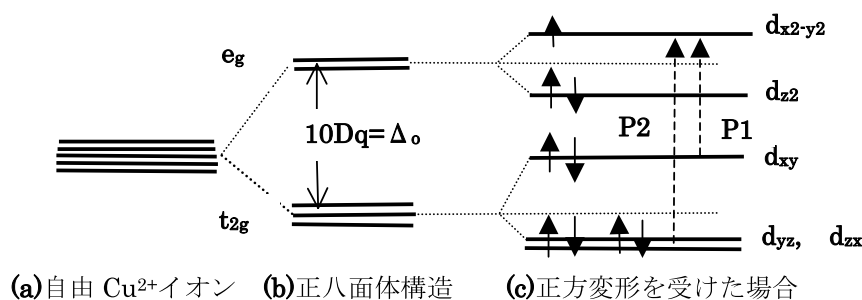


図 3 Cu^{2+} イオン・酸素配位のエネルギー準位. D, q は Cu-O 結合間距離を含む複雑な変数, Δ_o は ligand field strength で, 正八面体配位で分裂したエネルギーの差に相当. $\uparrow\downarrow$ は電子とそのスピン, $P1, P2$ は第 1, 第 2 のガウス型ピークのエネルギー差を示す. この図は Volotinen らの誤りを訂正して新たに作成した. なおこの図は模式的表示であり, 正確なエネルギー差を示すものではない.

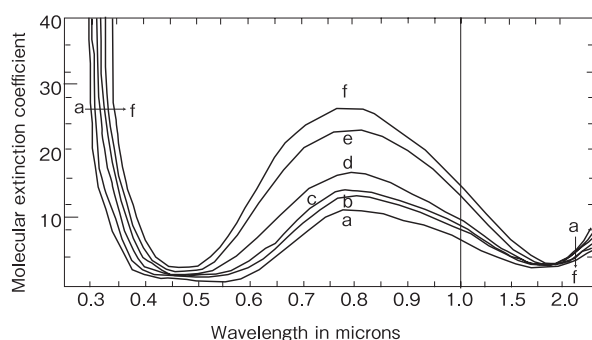
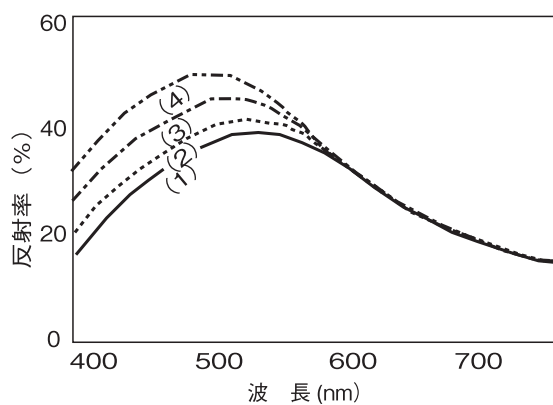


図 4 $(100-x) \text{B}_2\text{O}_3-x\text{Na}_2\text{O}$ ($x=5, 9.8, 14.0, 18.5, 23.0, 27.0$)– 0.6CuO 系ガラスの酸化雰囲気溶融の場合の吸収スペクトル ($x\%$ は図中の a~f に対応)

0.7SrO, ④ 0.7BaO の 4 種類の組成が選ばれている. この図から, その反射スペクトルのピーク位置が①から④へと, 次第に短波長側に移動していることが分かる. つまり発色が緑色から青色へと変化しているのである. 高嶋はこれについて次のように述べている. RO 成分をイオン半径の小さい Mg から, そのイオン半径の大きい Ca, 更に大きな Sr, それよりも一層大きな Ba に変化させると, Cu-O-M (2 価金属イオン) の O-M 結合が次第に緩くなって, 相対的に Cu-O 結合を強化する働きをし, Cu の外殻電子の e_g グループと, t_{2g} グループのエネルギーの分裂による差 (Δ_o) を大きくする方向に働くというのである. これがガラスに吸収される光エネルギーの若干の増加を齎し, 目に見える色を高エネルギー側, つまり青色に変えることにつながる.

他にも「青」から「緑」への変化を, Cu^{2+} イオン



0.3 K_2O } 0.35 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.25 \text{SiO}_2 + \text{CuO } 3\%$
0.7RO }
0.7RO=(1) 0.3MgO·0.4CaO, (2) 0.7CaO,
(3) 0.7SrO, (4) 0.7BaO,

図 5 銅釉の組成の違いと可視反射スペクトルの変化

周辺の酸素配位数の変化によって説明する意見もあるが, 必ずしも確認されていない. また, 酸化・還元や炉雰囲気, 酸素ガス分圧などの影響もいろいろ検討されているが, 明確な傾向をまだ得ていない. ただ, 銅を含む青色ソーダ石灰ガラスに Pb, Zn, Ti や B_2O_3 を導入すると, 緑色ガラスに変わることは古くから知られていて, 信号灯用ガラスなど, 実用に供されて来た.

陶磁器の世界では, この差を巧みに利用して色釉が作られ, たとえばトルコのタイルや織部の名品のように, 青や緑の見事な芸術を生み出すことになったと思われる. (次号完結)