

可視分光によるシャボン玉の膜の厚さの測定

松村敬治・最上由佳[†]・牧園美咲[†]・田中武彦[‡]

Spectroscopic Measurements of the Thickness of
Soap Bubble Film

Keiji Matsumura, Yuka Mogami[†], Misaki Makizono[†],
and Takehiko Tanaka[‡]

はじめに

シャボン玉は老若男女を問わず人々を引き付ける魅力を持っている。シャボン玉が人々を魅了する要素はたくさんあるが、その中で主なものをあげれば、ほぼ完全な球形をしていることや表面が虹色に輝いていることがあげられよう。また、今にもこわれそうな薄い膜や割れるときに感じる儂さもシャボン玉の魅力になっている。今回、そのシャボン玉の膜の厚さを紫外可視分光光度計で測定することに成功したので本稿で報告する。

シャボン玉の干渉スペクトルを測定しようと思ったきっかけは、十数年前のことになるが、食品用ラップ類の経年変化による黄ばみの度合いを紫外可視スペクトルで測定しようとしたときからである。そのとき偶然、食品用ラップフィルムの膜干渉による弱いフリンジを見つけたが、解析はそのままにしていた。

今回、「シャボン玉の研究」をメインテーマに掲げてシャボン玉の物性についていろいろ調べることになり、その過程で食品用ラップフィルムの干渉スペ

[†] 西南学院大学人間科学部児童教育学科 10 期生

[‡] 九州大学名誉教授

クトルのことを思い出し、シャボン玉についても同様のスペクトルを測定することにした。測定はシャボン玉ができてから割れるまでの約 20 分間について行ったが、シャボン玉の薄膜が見せる刻々と変化する干渉スペクトルを測定することができた。

本論文では、最初に食品用ラップフィルムの干渉スペクトルの測定と解析法について述べ、続いてシャボン玉の薄膜の干渉スペクトルの測定と解析結果について報告する。

食品用ラップフィルムの干渉スペクトルと膜厚の決定

食品用ラップフィルムの干渉スペクトルの測定

図 1(a)に葉緑素、図 1(b)にポリエチレンラップフィルムの可視スペクトルを示す。ここで、葉緑素はホウレン草の葉からエタノールで抽出したものを蒸留水で薄めて 10 mm 角の石英セルに入れて（写真 1 参照）測定した。ポリエチレンラップフィルムは写真 2 に示すように 10 mm 角の石英セルの外側の表面に食品用ラップ（株式会社シジシー ジャパン製；商品名は食品ラップ；写

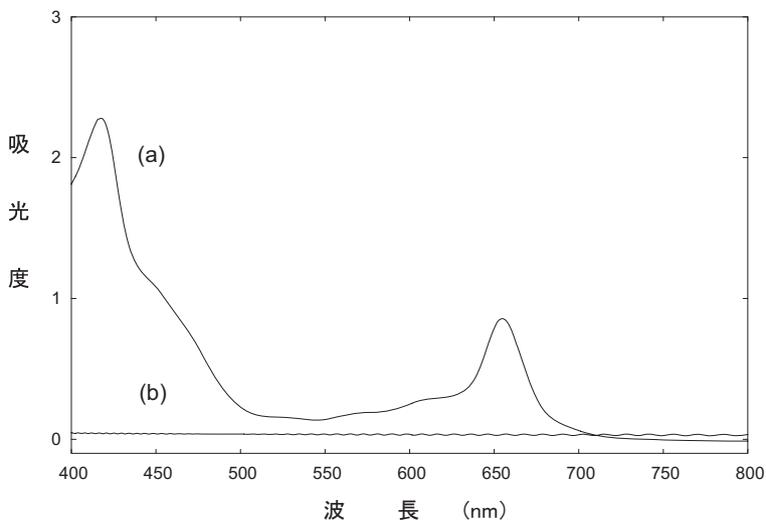


図 1 葉緑素とポリエチレンラップの可視スペクトル：
(a) ホウレン草の葉緑素 (b) ポリエチレンラップフィルム

真3を参照)を10×50角に切ったものをセロテープで貼り付けて測定した。ただし、写真2のラップフィルムは、写真撮影用に、実際に使用したものよりも大きめに切り取ったものをセルに貼り付けている。図1を含めて本論文に掲載した可視スペクトルは縦軸を吸光度、横軸を波長(単位: nm)で図示しているが、これらは全て紫外可視分光光度計 UV 2400 PC¹⁾を分解能2 nm、サンプリング間隔0.5 nmの高速スキャンに設定して測定したものである。図1(b)において、ポリエチレンラップフィルムは無色透明であるためそのスペクトルは殆どベースラインに一致しているが、良く見ると微かにフリンジ(fringe: 光の明暗の縞)が現れていることがわかる。このフリンジが認識できるよう吸光度の軸(縦軸)を拡大した図を図2(a)に示す。このフリンジはラップフィルムに入射した光が膜の中で反射した光と干渉を起こして生じるので、干渉スペクトルと呼ぶことにする。一般に干渉スペクトルは、図1の(a)と(b)の比較からもわかるとおり、非常に弱いシグナルを与えるので、測定時にはこのことに留意して実験条件を設定する必要がある。

図2(b)には同様な方法で測定したポリ塩化ビニリデンラップフィルム(株式

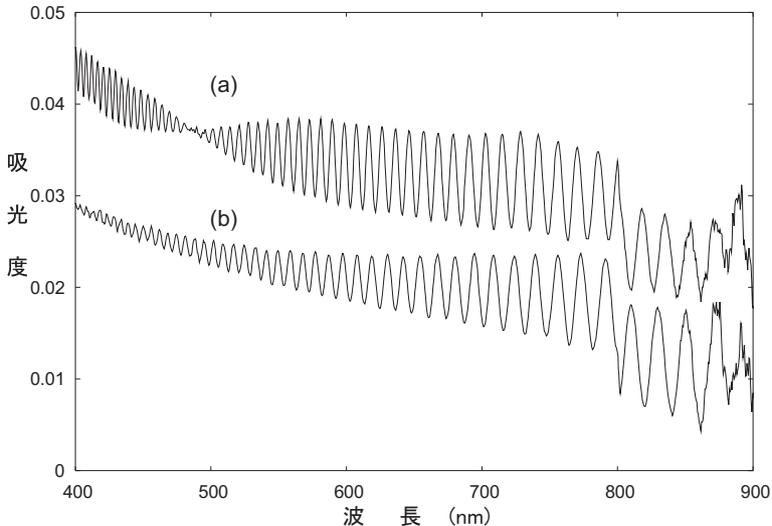


図2 食品ラップの干渉スペクトル: (a) ポリエチレンラップフィルム
(b) ポリ塩化ビニリデンラップフィルム

会社クレハ製；商品名はクレラップ；写真4を参照）の干渉スペクトルを示す。図2(b)は(a)に比べて全体的に干渉縞の間隔が広がっているのが見て取れる。

食品用ラップフィルムの干渉スペクトルの解析法

フィルム状の膜を透過する光が出射側でフリンジを生じるのは、膜を透過してそのまま出射する1つ目の光と、膜の出口側界面と入口側界面の合計2回の反射を経て出射する2つ目の光が重なって干渉を起こすからである。食品用ラップフィルムやセッケン膜の場合、膜の面に垂直に近い角度で入射する光については界面で反射するよりも透過する光の方が圧倒的に多い²⁾ので、2回の反射を経た光の強度は微弱になり、出射する光が示すフリンジは微弱なものとなる。

一方、シャボン玉が外側から見て虹色に色づいて見えるのはシャボン玉膜の入口側表面で反射する1つ目の光と出口側界面で反射する2つ目の光が干渉を起こすからであるが、この場合、2つの光は同程度の強度を持つので、干渉により生じるフリンジはシャボン玉そのものが着色しているかのように錯覚させるくらい強くなる。

こうした干渉によるフリンジのでき方は膜の厚さと入射光の波長で決まるが、その説明の前に光が反射するときのルールについて解説しておく。一般に、屈折率の大きな表面で反射する光は「固定端での波の反射」のルールに従い、屈折率の小さな表面（界面）での反射は「自由端での波の反射」のルールに従う。「固定端」での波の反射は、波の位相が π だけずれて反射していく。即ち、波のタイミングで山だったものが谷となって反射するのが「固定端での波の反射」のルールである。一方、「自由端」での波の反射は、位相がずれずに反射していく。即ち、波のタイミングで山だったものが山のままで反射するのが「自由端での波の反射」のルールである。

最初に、屈折率 n の膜を透過する波長 λ の光が膜の出射側で生じる干渉について考える。膜を透過してそのまま出射する1つ目の光は位相がずれることなく出射側に出て行く。膜の出口側界面と入口側界面の合計2回の反射を経て出射する2つ目の光は、いずれも屈折率の小さな表面（界面）での反射になり、「自由端での波の反射」のルールに従うので、この場合も位相がずれることなく出力側に出て行く。このとき、2つ目の光は1つ目の光に比べて膜の中を1



写真 1



写真 2



写真 3



写真 4



写真 5



写真 6

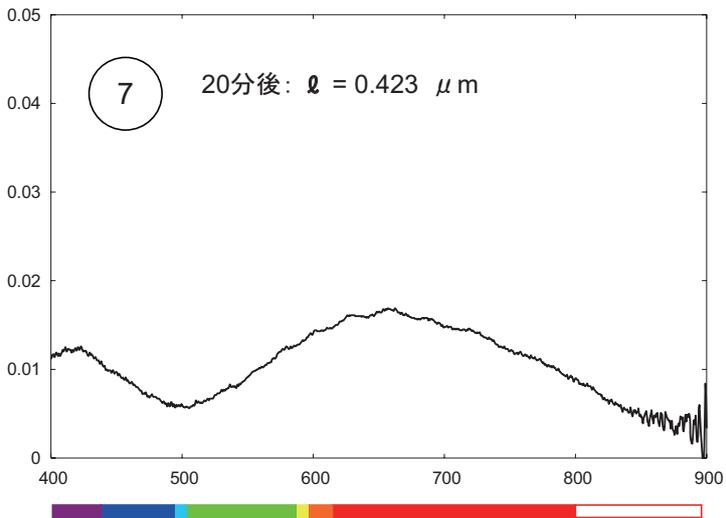


写真 7 シャボン玉の透過光の干渉スペクトル：図 3-7 のチャートに、横軸の波長 (nm) に対応する虹 (色) を焼き付けた図

往復する分だけ光路長が長くなるので、膜の厚さを l とすると、

$$2l = m \frac{\lambda}{n} \quad (1)$$

の関係が成り立つとき、1つ目の光と2つ目の光の位相が一致し、透過光は明るくなる（吸光度は小さくなる）。ここで、 m は干渉次数（order of interference）で、 $m = 0, 1, 2, 3, \dots$ というような整数値をとる。一方、次の関係

$$2l = \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{n} \quad (2)$$

が成り立つときは、1つ目の光と2つ目の光の間に π だけ位相差を生じるので、透過光は暗くなる（吸光度は大きくなる）。

次に、膜の入射光側で観察される干渉について考える。入射光が膜の入口側表面で反射して観察点に戻る1つ目の光は屈折率の大きな膜の表面での反射になり、「固定端での波の反射」のルールに従うので、位相が π だけずれて反射される。入射光が膜を透過して膜の出口側界面で反射して観察点に届く2つ目の光は屈折率の小さな表面（界面）での反射になり、「自由端での波の反射」のルールに従うので、位相がずれることなく反射される。このとき、2つ目の光は1つ目の光に比べて膜の中を1往復する分だけ光路長が大きくなる。それゆえ、(2)式の関係を満たすとき、1つ目の光と2つ目の光の位相が一致するので反射光は明るくなり、(1)式の関係を満たすとき、1つ目の光と2つ目の光の位相が π だけずれて反射光は暗くなる。このように膜の入射光側で観察される干渉による明暗のでき方は、膜の透過光側で観察される干渉による明暗のでき方と逆の関係になる。本研究で行った測定は、紫外可視分光光度計による膜の透過光側で生じる干渉測定なので、入射光側で生じる干渉についてはこれ以上議論しないことにする。

ここまでの議論を用いれば、干渉スペクトルから膜の厚さ l を決定することが可能となる。図2の縦軸は吸光度で横軸は波長であるから、図2の干渉フリンジの極小値は(1)式を満足する。いま、干渉フリンジの任意の1つの極小値の干渉次数を m とし、その波長を λ_m とする。(1)式から

$$\lambda_m = \frac{2nl}{m} \quad (3)$$

となる。波長と波数は逆数関係にあるから、干渉次数 m の波数 k_m は

$$k_m = \frac{1}{\lambda_m} \quad (4)$$

となる。図2の干渉フリッジにおいて、干渉次数 m の極小値から短波長側に i 個目の極小値の干渉次数は $m+i$ となるが、この極小値の波数または波長がわかれば、(3)、(4)式から、

$$l = \frac{i}{2n(k_{m+i} - k_m)} \quad (5)$$

となり、膜の厚さ l が決定できる。実際は、膜の屈折率 n は波長にゆるやかに依存するので、(5)式は測定精度等に留意しながら適用することになる。もし測定精度が十分で、屈折率の波長依存性が見つかった場合は、(5)式を次のように変形して

$$nl = \frac{i}{2(k_{m+i} - k_m)} \quad (6)$$

nl (屈折率×膜厚) の値を色々な波長で測定して、特定波長で測定した屈折率とその波長で推定される nl の値から膜の厚さ l を決定すれば良い。

ここまでは、図2の干渉フリッジの極小値から膜の厚さ l を決定する方法を述べたが、干渉フリッジの極大値からも(5)式と同様な式を導くことができる。さらに議論を進めると、干渉フリッジのうねりのどの起点からも(5)式と同様な式が得られることがわかる。それゆえ、実際の測定においては、観測されるスペクトルに応じて測定の起点を決めて膜の厚さ l を決定することになる。

食品用ラップフィルムの干渉スペクトルからの膜厚の決定

図2(a)のポリエチレンラップフィルムの干渉フリッジの極小値と極大値の波長と nl (屈折率×膜厚) の値を表1に示す。表2には図2(b)のポリ塩化ビニリデンラップフィルムの干渉フリッジに対する同様な値を示す。表1, 2の1列目の干渉次数は $m+i$ の形式で記載した。ここで、 i はフリッジの極小値/極大値を区別するために長波長側から付けた番号で、極小値に対しては(1)式から整数値を、極大値に対しては(2)式から半整数値をつけている。干渉次数を決めるためには m の値を求める必要があるが、本実験では未決定である。表1,

表1 ポリエチレンラップの干渉フリンジの極大値と極小値の波長と nl

干渉次数 ^a	極小値/極大値	屈折率×膜厚 (nl) ^b
m + 1	777.85 nm	
m + 2	763.44 nm	0.02061 mm
m + 3	748.76 nm	0.01947 mm
m + 4	735.12 nm	0.02017 mm
m + 5	721.74 nm	0.01983 mm
m + 6	708.69 nm	0.01960 mm
m + 7	696.73 nm	0.02064 mm
m + 8	684.65 nm	0.01976 mm
m + 9	673.39 nm	0.02047 mm
m + 10	662.38 nm	0.02026 mm
m + 11	651.43 nm	0.01969 mm
m + 12	641.21 nm	0.02044 mm
m + 13	631.26 nm	0.02033 mm
m + 14	621.35 nm	0.01980 mm
m + 15	611.89 nm	0.02010 mm
m + 16	602.91 nm	0.02053 mm
m + 17	593.93 nm	0.01995 mm
m + 18	585.09 nm	0.01965 mm
m + 19	576.82 nm	0.02041 mm
m + 20	568.84 nm	0.02056 mm
m + 21	560.93 nm	0.02017 mm
m + 22	553.01 nm	0.01958 mm
m + 23	545.61 nm	0.02039 mm
m + 1.5	770.32 nm	
m + 2.5	756.09 nm	0.02046 mm
m + 3.5	741.50 nm	0.01922 mm
m + 4.5	728.42 nm	0.02064 mm
m + 5.5	714.93 nm	0.01931 mm
m + 6.5	702.69 nm	0.02052 mm
m + 7.5	690.63 nm	0.02012 mm
m + 8.5	678.79 nm	0.01980 mm
m + 9.5	667.72 nm	0.02047 mm
m + 10.5	657.00 nm	0.02046 mm
m + 11.5	646.25 nm	0.01974 mm
m + 12.5	636.27 nm	0.02062 mm
m + 13.5	626.29 nm	0.01995 mm
m + 14.5	616.50 nm	0.01972 mm
m + 15.5	607.30 nm	0.02034 mm
m + 16.5	598.43 nm	0.02050 mm
m + 17.5	589.49 nm	0.01972 mm
m + 18.5	580.94 nm	0.02003 mm
m + 19.5	572.70 nm	0.02019 mm
m + 20.5	564.91 nm	0.02075 mm
m + 21.5	556.98 nm	0.01985 mm
m + 22.5	549.19 nm	0.01962 mm
m + 23.5	541.92 nm	0.02048 mm

^a 干渉次数は $m + i$ の形式で記載した。ここで、 i はフリンジの極小値/極大値を区別するために長波長側から付けた番号で、極小値に対しては(1)式から整数値を、極大値に対しては(2)式から半整数値をつけている。干渉次数を定めるためには m の値を決める必要があるが、本実験では未決定である。

^b (6)式の $i = 1$ の場合について計算した nl の値。このリストの 44 個の nl の平均値は 0.02011 ± 0.00041 mm であった。

表2 ポリ塩化ビニレンラップの干渉フリンジの極大値と極小値の波長と nl

干渉次数 ^a	極小値／極大値	屈折率×膜厚 (nl) ^b
m + 1	764.45 nm	
m + 2	747.69 nm	0.01705 mm
m + 3	731.77 nm	0.01718 mm
m + 4	715.92 nm	0.01652 mm
m + 5	701.38 nm	0.01727 mm
m + 6	687.21 nm	0.01701 mm
m + 7	673.71 nm	0.01715 mm
m + 8	660.79 nm	0.01723 mm
m + 9	648.10 nm	0.01687 mm
m + 10	636.17 nm	0.01728 mm
m + 11	624.52 nm	0.01705 mm
m + 12	613.28 nm	0.01703 mm
m + 13	602.65 nm	0.01739 mm
m + 14	592.17 nm	0.01704 mm
m + 15	582.00 nm	0.01693 mm
m + 16	572.46 nm	0.01746 mm
m + 17	563.13 nm	0.01729 mm
m + 18	553.92 nm	0.01693 mm
m + 19	545.12 nm	0.01715 mm
m + 0.5	772.87 nm	
m + 1.5	756.03 nm	0.01735 mm
m + 2.5	739.39 nm	0.01680 mm
m + 3.5	723.90 nm	0.01728 mm
m + 4.5	708.50 nm	0.01665 mm
m + 5.5	694.40 nm	0.01745 mm
m + 6.5	680.16 nm	0.01658 mm
m + 7.5	667.25 nm	0.01759 mm
m + 8.5	654.35 nm	0.01691 mm
m + 9.5	641.98 nm	0.01698 mm
m + 10.5	630.37 nm	0.01743 mm
m + 11.5	618.74 nm	0.01677 mm
m + 12.5	607.94 nm	0.01740 mm
m + 13.5	597.30 nm	0.01708 mm
m + 14.5	586.92 nm	0.01687 mm
m + 15.5	577.02 nm	0.01711 mm
m + 16.5	567.86 nm	0.01788 mm
m + 17.5	558.60 nm	0.01714 mm
m + 18.5	549.37 nm	0.01662 mm
m + 19.5	541.02 nm	0.01781 mm

^a 干渉次数は $m + i$ の形式で記載した。ここで、 i はフリンジの極小値／極大値を区別するために長波長側から付けた番号で、極小値に対しては(1)式から整数値を、極大値に対しては(2)式から半整数値をつけている。干渉次数を定めるためには m の値を決める必要があるが、本実験では未決定である。

^b (6)式の $i = 1$ の場合について計算した nl の値。このリストの 37 個の nl の平均値は 0.01712 ± 0.00031 mm であった。

2の3列目の nl の値は、2列目の波長を用いて(6)式の $i = 1$ の場合について計算した結果である。 nl の値は屈折率の波長依存性の影響を受けるはずであるが、今回得られた値は、表1, 2に示すとおり、屈折率の波長依存性の影響よりはるかに大きいばらつきを示したので、屈折率の波長依存性は無視することにした。

表1の3列目のリストに掲載した44個の nl の平均値を求めると 0.02011 ± 0.00041 mmとなった。この値とポリエチレンの屈折率 $1.53^{3)}$ を用いることにより、ポリエチレンラップフィルムの膜厚 l を 0.01314 ± 0.00027 mmと決定した。

一方、表2の3列目のリストに掲載した37個の nl の平均値を求めると 0.01712 ± 0.00031 mmとなった。この値とポリ塩化ビニリデンの屈折率 $1.61^{3)}$ を用いることにより、ポリ塩化ビニリデンラップ(クレラップ)の膜厚 l を 0.01063 ± 0.00019 mmと決定した。

膜厚測定の見証：直接測定との比較

続いて、干渉フリンジによる膜厚決定法の有効性を調べるために、ラップの膜厚の直接測定を行った。やり方は、ラップフィルムを何層も重ねたときの厚さをノギスで測定し、1層当たりの厚さを決定する方法である。今、長さ L のラップフィルムを外径 a の円筒に均一に巻きつけるとラップを含めた円筒の外径が b に変化するとき、ラップフィルムの膜厚 l は、

$$l = \frac{(b^2 - a^2)\pi}{4L} \quad (7)$$

となる(a および b の具体的な取り方については写真3を参照)。一般に、市販の食品用ラップは写真3および4に示すように紙製の円筒に均一に巻いてあるので、 a および b の値はノギスの精度で測定できる。一方、ラップ長 L は市販ラップの箱に記載されている値を用いれば良い。これらの値を(7)式に代入して、ポリエチレンラップとポリ塩化ビニリデンラップの膜厚を計算すると、それぞれ、 0.0131 mmと 0.0110 mmとなった。以上の結果を表3にまとめて記す。それぞれの決定法の誤差のことを考慮すると、干渉フリンジによる膜厚決定法は、直接法の結果と良く一致することがわかり、膜厚測定の有効な方

表3 食品用ラップフィルムの膜厚の測定値—直接法と干渉法の比較

	ポリエチレンラップ	ポリ塩化ビニリデンラップ
ラップ長 L	50 m	20 m
外径 a	28.70 mm	36.55 mm
外径 b	40.70 mm	40.20 mm
膜厚 l 直接法(7)式から	0.0131 mm	0.0110 mm
膜厚 l 干渉法(5)式から	0.01314 ± 0.00027 mm	0.01063 ± 0.00019 mm

法であることがわかる。

シャボン玉膜の干渉スペクトルの測定と膜厚の決定

前節では紫外可視分光光度計を用いた干渉スペクトルの測定が食品用ラップフィルムの膜厚決定に有効な方法であることを示した。本節ではシャボン玉膜に対して行った干渉スペクトルの測定と膜厚決定について報告する。図3-1から図3-7に紫外可視分光光度計¹⁾で測定したシャボン玉膜の干渉スペクトルを縦軸に吸光度、横軸に波長 (nm) をとって図示する。この測定で用いたシャボン玉膜は、写真5に示すように、ビニール被覆の針金で作った楕円の枠を(株)ナリカのシャボン玉液⁴⁾に浸して作ったものを使った。干渉スペクトルの測定ではこのシャボン玉膜を写真6に示す石英セルに入れて可視領域で測定したが、シャボン玉膜は20分以上割れずに安定して存在した。

図3-1から図3-7までの7つのチャートは、シャボン玉膜ができてから割れるまでの約20分間に示した干渉スペクトルを測定順に図示したものである。ここで、図3-2から図3-7に記した時間(分)は図3-1の測定開始時間を時間軸の原点とした各チャートの測定開始時間を示す。また、それぞれのチャートは900 nmから短波長側に75秒かけて400 nmまでスキャンして測定した結果なので、同一チャートの中でも観測時間が刻々と変わっていることに留意⁵⁾しておく必要がある。図3-1から図3-7までの7つのチャートを見て気付くことは、干渉フリンジのうねりの間隔がしだいに広がっていることである。こ

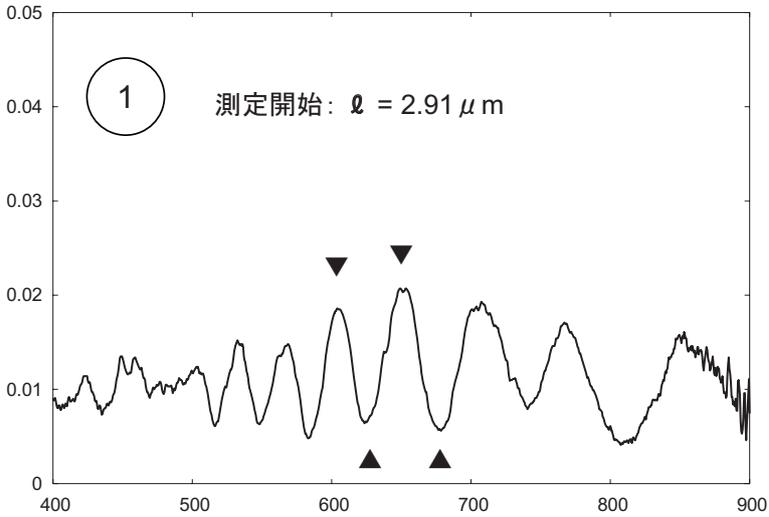


図 3-1 測定開始直後のシャボン玉の干渉スペクトル：
縦軸は吸光度、横軸は波長 (nm)

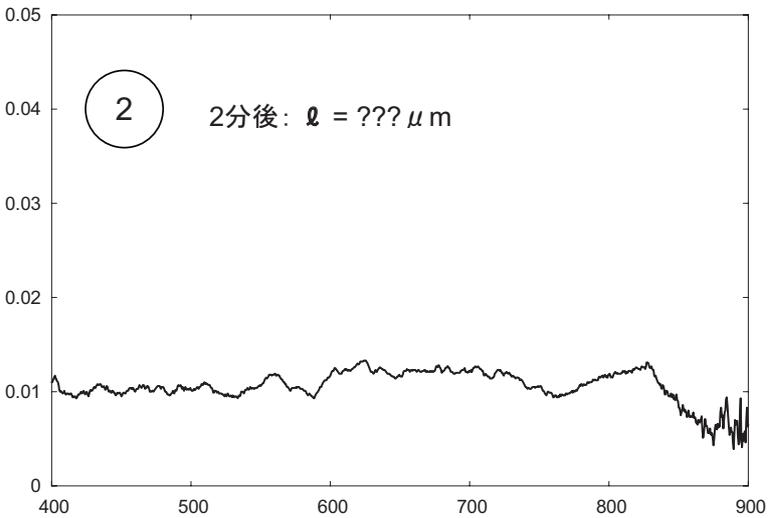


図 3-2 測定開始 2 分後のシャボン玉の干渉スペクトル：
縦軸は吸光度、横軸は波長 (nm)

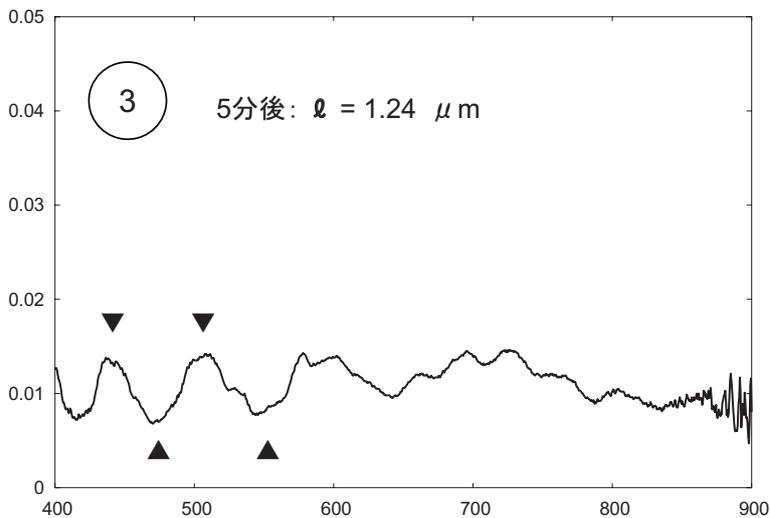


図 3-3 測定開始 5 分後のシャボン玉の干渉スペクトル：
縦軸は吸光度、横軸は波長 (nm)

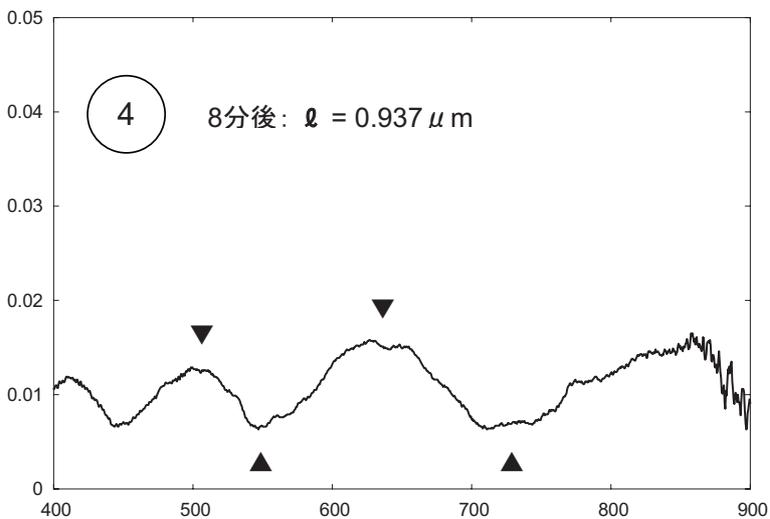


図 3-4 測定開始 8 分後のシャボン玉の干渉スペクトル：
縦軸は吸光度、横軸は波長 (nm)

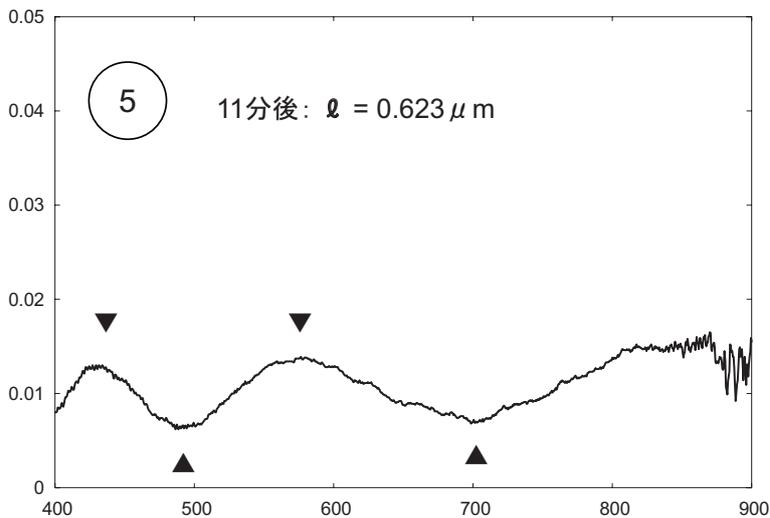


図 3-5 測定開始 11 分後のシャボン玉の干渉スペクトル：
縦軸は吸光度、横軸は波長 (nm)

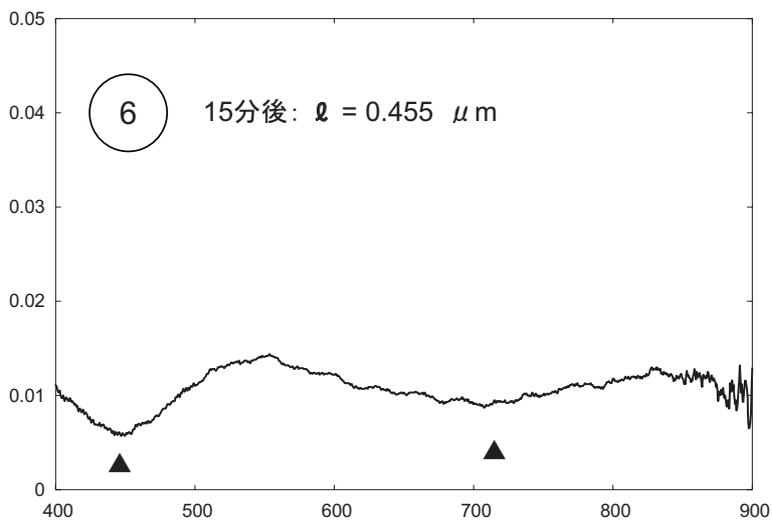


図 3-6 測定開始 15 分後のシャボン玉の干渉スペクトル：
縦軸は吸光度、横軸は波長 (nm)

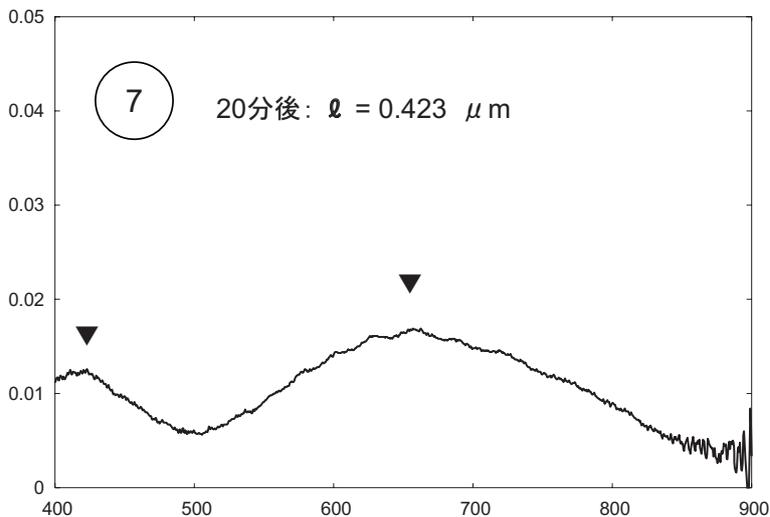


図 3-7 測定開始 20 分後のシャボン玉の干渉スペクトル：
縦軸は吸光度、横軸は波長 (nm)

のことはシャボン玉膜ができてから割れるまでに膜厚が刻々と薄くなっていることを意味する。図 3-1 は 500 nm から 800 nm にかけて干渉フリンジが 7 個現れている。これに対して 2 分後に測定した図 3-2 は干渉フリンジが消えている。この時点でシャボン玉膜が割れたものと測定をあきらめかけていたが、5 分後に図 3-3 に示すような干渉フリンジを再び測定することができた。改めて図 3-2 を見ると、500 nm から 600 nm の間に弱いフリンジが 2 個現れかけていることがわかる。図 3-3 の干渉フリンジは 500 nm より短波長側で形が整っており、また、図 3-4 から図 3-7 においてもほぼ安定した干渉フリンジが測定できているので、図 3-3 の中ほどからシャボン玉膜が均一になり安定してきたようすが読み取れる。図 3-1 から図 3-7 までの干渉フリンジについて、三角 (▼) 印で示した位置の極小値および極大値の波長を読み取った値と膜厚の計算結果を表 4 に示す。ここで、シャボン玉液の屈折率は水とショ糖液の屈折率を参考に $1.34^{(6)}$ を用いた。表 4 の結果をもとにシャボン玉膜の膜厚の時間変

化を図示したものを図4に示す。図4から、シャボン玉膜は時間の経過と共に薄くなり、15分を超えたあたりから膜厚の変化が小さくなっていることが読み取れる。図4に描いた曲線は、膜厚が指数関数的に減少し、その半減期が4.95分になると仮定して描いた曲線である。この曲線と実測値を比較すると、シャボン玉膜の膜厚はできた当初は急激に減少するが、 $0.5 \mu\text{m}$ 程度になると落ち着いてくるといふ傾向が見えてくる。

シャボン玉膜は図3-7に示すとおり20分後に $0.423 \mu\text{m}$ になった後しばらくして割れているが、そのときのシャボン玉の色は図3-7の干渉スペクトルから予想できる。図3-7は、縦軸が吸光度で透過光の干渉フリンジを示しているが、前節でも述べたとおり、透過光の干渉フリンジの極大値は反射光の干渉フリンジの極小値に対応するので、縦軸を光の強度にとって反射光の干渉フリンジの干渉スペクトルを測定すれば、図3-7と同じ形のスペクトルが得られるはずである。図3-7のチャートにその横軸の波長に対応する虹の帯を付けて写真に焼き付けた図を写真7に示す。写真7において、干渉フリンジは 667 nm (赤)を極大値として、 500 nm (緑)から 900 nm にいたるまでの山形が現れ

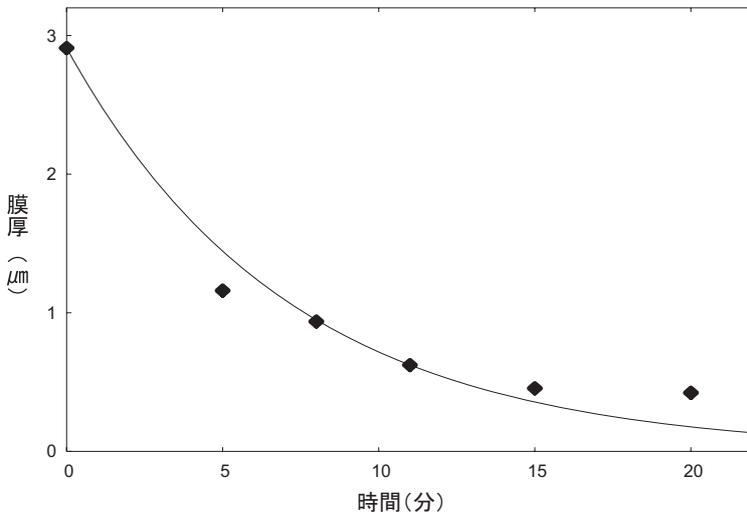


図4 シャボン玉の膜厚の時間変化： 図中の曲線は膜厚の半減期が4.95分と仮定して描いた減衰曲線

表4 シャボン玉の干渉フリンジの極小値と極大値の波長と膜厚の計算

干渉次数 ^a	極小値/極大値の波長	膜厚 l^b
[測定開始 (図 3-1)]		
m_1+3	677 nm	
m_1+4	623 nm	2.91 μm
$m_1+3.5$	656 nm	
$m_1+4.5$	605 nm	2.90 μm
[5 分後 (図 3-3)]		
m_3+3	544 nm	
m_3+4	472 nm	1.33 μm
$m_3+3.5$	510 nm	
$m_3+4.5$	438 nm	1.15 μm
[8 分後 (図 3-4)]		
m_4+3	724 nm	
m_4+4	566 nm	0.968 μm
$m_4+3.5$	630 nm	
$m_4+4.5$	500 nm	0.904 μm
[11 分後 (図 3-5)]		
m_5+1	702 nm	
m_5+2	493 nm	0.618 μm
$m_5+1.5$	574 nm	
$m_5+2.5$	428 nm	0.627 μm
[15 分後 (図 3-6)]		
m_6+1	708 nm	
m_6+2	448 nm	0.455 μm
[20 分後 (図 3-7)]		
$m_7+0.5$	667 nm	
$m_7+1.5$	420 nm	0.423 μm

^a 干渉次数は m_j+i の形式で記載した。ここで、 j は測定チャートを区別する番号である。 i はフリンジの極小値/極大値を区別するために長波長側から付けた番号で、極小値に対しては(1)式から整数値を、極大値に対しては(2)式から半整数値をつけている。干渉次数を定めるためには m_j の値を決める必要があるが、本実験では未決定である。

^b 膜厚は、シャボン玉の屈折率を 1.34 として⁹⁾ 干渉次数が 1 だけ異なる 2 つの極値から計算した。

ているが、このことから、 $0.423 \mu\text{m}$ のシャボン玉（図 3-7 のシャボン玉）はオレンジに近い赤色に染まっていることが予想される。

おわりに

今回、紫外可視分光光度計を用いてシャボン玉の干渉スペクトルを測定し、シャボン玉の膜厚に関する情報を得た。シャボン玉については 2008 年 7 月に NHK の 45 分間の番組で特集⁷⁾ が組まれており、シャボン玉に関する様々な現象が実験を交えて総合的に紹介されていた。その中で、シャボン玉の膜厚測定に関する実験として、小さく膨らませたシャボン玉をそのまま液体窒素で瞬間冷凍し、それを割って破片を電子顕微鏡で観察して膜厚を決定する実験があった。そのとき決定した膜厚は 0.01 mm ($10 \mu\text{m}$) であったが、シャボン玉を大きく膨らませると 10 万分の 1 mm 程度 ($0.1 \mu\text{m}$ 程度) まで薄くなるのがナレーションで添えられていた。今回、紫外可視分光光度計により、シャボン玉の膜厚が $3 \mu\text{m}$ から $0.4 \mu\text{m}$ になるまでの変化を検出したが、このことと NHK の番組の結果⁷⁾ は矛盾していない。

最後に当たり、今回行った測定のいくつかの問題点について述べる。その最大なもの干渉次数の問題である。図 3-7 の膜厚は $0.423 \mu\text{m}$ としているが、この値をもとに(3)式を用いて 500 nm の極小値の干渉次数を計算すると、 $m = 2.27$ となり、整数から外れた値になった。このことは 1 つのチャートの測定に 75 秒の時間がかかり、測定中にシャボン玉膜が徐々に薄くなっていることが影響していると思われる。これに関連して、図 3-2 において、干渉スペクトルが現れなかったのも、シャボン玉膜が薄くなる過程で不均一になることが原因であると思われる。

今後、フーリエ変換分光光度計を導入するなどして測定時間を短縮したり、水平にセットしたシャボン玉膜に対する測定系を構築して膜の液垂れによる変動を少なくしたりすることによりこれらの問題を解決する予定である。また、解析面では時間的に変動する膜厚の効果を解析に取り入れる方法を検討する必要があると思われる。

参考文献および注

- 1) 紫外可視分光光度計：(株)島津製作所製 型式 UV 2400 PC
- 2) 屈折率 n の物質に垂直に入射する光の反射率 r は

$$r = \frac{(1-n)^2}{(1+n)^2}$$

で表現される。これを使うと、入射光に対する表面の反射光の強さは水、ポリエチレン、及びポリ塩化ビニリデンに対して、それぞれ 2%、4%、及び 5% と計算される。これより、膜の両面における 2 回の反射を経て透過する光のまっすぐ透過する光に対する相対強度は、水、ポリエチレン、及びポリ塩化ビニリデンに対して、それぞれ 0.04%、0.2%、及び 0.3% となる。

- 3) 日本化学会編『化学便覧 基礎編 改訂 3 版』丸善 1984. この便覧 p.II-556 によるとポリエチレンとポリ塩化ビニリデンの波長 589 nm における屈折率はそれぞれ 1.523~1.57 と 1.60~1.63 となっていた。本稿においては、これらの値をもとに、(株)セイシン企業の屈折率一覧表 (www.betterseishin.co.jp/download/pdf/kussetu.pdf) の値を参考にして、ポリエチレンに対して 1.53 をポリ塩化ビニリデンに対して 1.61 を屈折率として採用した。
- 4) シャボン玉液：(株)ナリカ製 カタログ No. S 77-1405
- 5) シャボン玉膜をつくってから分光光度計のセルにセットするまでの時間のことを考慮すると、図 3-1 の測定開始時間はシャボン玉膜ができてから約 15 秒ということになる。また、紫外可視分光光度計 (UV 2400 PC) の測定は長波長側から短波長側に行われるが、本実験では 900 nm から 400 nm までの測定を分解能 2 nm、サンプリングピッチ 0.5 nm で 75 秒かけて行った。400 nm までの測定が終了すると UV 2400 PC は約 10 秒かけて次の測定に備えてプリズムの移動を行うので、1 つのチャートの測定に合計 85 秒の時間がかかることになる。
- 6) 日本化学会編『化学便覧 基礎編 改訂 3 版』丸善 1984. この便覧

p.II-553によると水の589 nmの屈折率 n^{20} は1.3330となっているが、シャボン玉液は水に界面活性剤やPV糊や糖分などが含まれており、シャボン玉膜になるとさらに濃縮されるので実際の屈折率は水より大きくなる。実際、手持ち屈折計（糖度計）を用いてシャボン玉液を測定するとショ糖5.6%水溶液（5.6% Brix）相当であった。ショ糖液の屈折率は5%ごとの値が報告（多々良貢 http://edu.casio.jp/cal/classroom/t_high/pdf_files/7400G/06.pdf）されているので、ここではその値を参考にして、シャボン玉液の屈折率を1.34とした。

- 7) NHK-BS hiの番組「アインシュタインの眼 シャボン玉～美しさに秘められた謎」2008年7月29日（火）19:00～19:45放送