

シャボン玉の反射光と透過光の 分光測定による膜厚の決定

松村敬治・塩野正明

Thickness of Soap-Bubble Film Measured by its Optical Spectra
of the Reflected and Transmitted Light

Keiji Matsumura and Masaaki Shiono

はじめに

シャボン玉は、その姿かたちからくる魅力はもちろんであるが、純粹な自然科学的な研究対象としての魅力もたくさん備えている。我々は従来から、シャボン玉の不思議を解明するために、石鹼膜の膜厚の測定法を中心に研究^{1,2)}を続けてきた。我々が膜厚の測定法の確立にこだわる理由は、シャボン玉の美しさも、特殊な物性も、膜の薄さに由来しているからである。先の論文²⁾では、小型マルチチャンネル分光器を用いて高速の紫外・可視分光システムを構築することにより、石鹼膜に対して高等学校のテキスト教材に提供できるように干渉スペクトルを測定し、時間的に変動する膜厚を正確に決定したことを報告した。ただし、そこでの測定は、シャボン玉ではなく、あくまで石鹼膜に対するものであった。また、その測定法も、光源から出た光を石鹼膜に透過させて出てきた光を検出する方法で、いわゆるシャボン玉が虹色に美しく輝いて見える部分の検出、即ち、光源の光を石鹼膜に照射して膜から反射して出てきた光を検出する方法ではなかった。そこで、シャボン玉に対しても測定が適用できるように実験法の改良を進めてきたが、ようやく一定の成果を上げることができた。本稿は、その成果の一部を報告するものである。即ち、均一の大きさのシャボン玉をつくることにより、シャボン玉に対して、透過光だけでなく反射光に

対しても干渉スペクトルの測定に成功したので、その詳細を本稿で報告する。

シャボン玉の干渉スペクトルの測定

シャボン玉の干渉スペクトルの測定のために2種類の方法を用いた。1つ目は、図1の上側の概略図に示す通り、光源から出た光をシャボン玉に透過させた後、分光器に導入して検出する方法である。2つ目は、図1の下側の概略図に示す通り、光源から出た光をシャボン玉に反射させて、その光を分光器に導入して検出する方法である。いずれの場合も、干渉スペクトルの測定は、CCDアレイ検出器を搭載したオーシャンオプティクス社製の小型マルチチャンネル分光器（USB2000+XR1-ES）を用いて行った。

シャボン玉の透過光の干渉スペクトルの測定 シャボン玉の透過光の干渉スペクトルを検出するための測定系は、文献2に示す通り、タングステンハロゲン光源（SEC2000-TH）、コリメーティングレンズホルダー（74-ACH）、およびマルチチャンネル分光器を順に配置し、それらの間を光ファイバーで連結した光学系と、分光器の制御と検出部からのデータの読み取りを行うUSB接続のパソコンによる制御系から構成した。具体的には、タングステンハロゲン光源から出た光は、光ファイバーを通してコリメーティングレンズホルダーの一方の柱のコリメーティングレンズ（74-UV）に導入され、そこからスポットサイズが直径5mmのビームとしてシャボン玉の中心に向かって水平に放射され、シャボン玉を透過した後、他方の柱のコリメーティングレンズに達してグラスファイバーを通過して分光器に集光して分光されるシステムになっている。

コリメーティングレンズホルダーの柱の間隔は6cmに固定して、そこから出る光のビームが直径4cmのシャボン玉の中心を通過するように市販のプラスチック製のストロー（直径6mm）をセットした。ストローの先端部分には幅6mmのキネシオテープを巻いて、シャボン玉液がストローの先に馴染んでシャボン玉がぶら下がり易くした。ストローの反対側の先には、シャボン玉の大きさを正確に制御できるように、50mlのプラスチックシリンジを装着した。実際の測定では、キネシオテープを巻いた方の先をナリカのシャボン玉液³⁾に

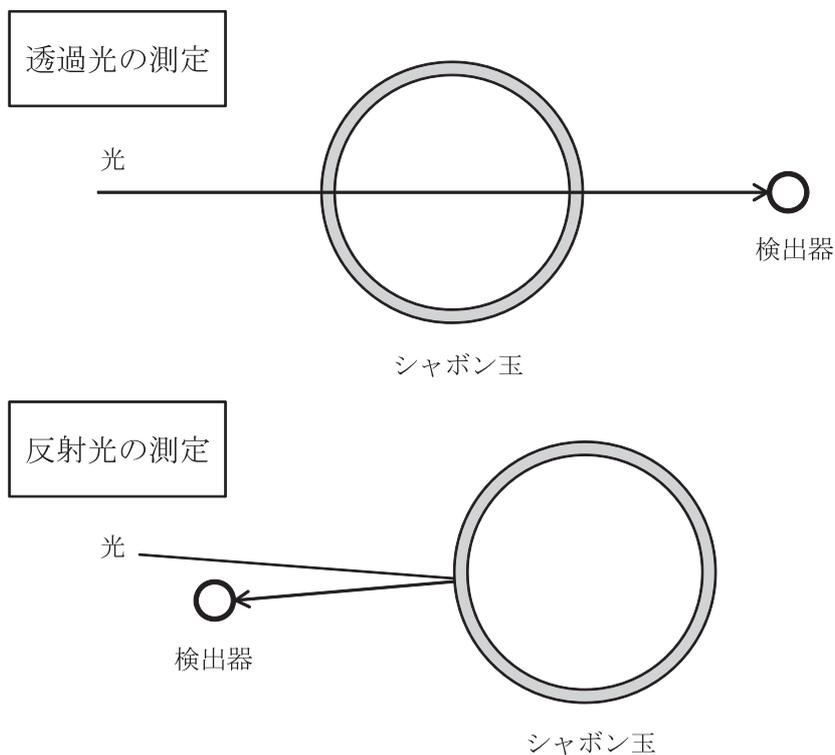


図1 シャボン玉の透過光と反射光の干渉スペクトル測定の概略図

浸した後、シリンジから 33.5ml の空気をストローに送り込んで、ほぼ正確に直径 4 cm のシャボン玉を作って研究に用いた。コリメーティングレンズの出射側と入射側に青色の透明なビニルフィルムを貼り付けてフィルターの代わりとした。測定は、室温を 25℃ に設定して、パソコンソフトの OPwave+⁴⁾ を使い、光源がほぼ安定している 450nm から 950nm の波長範囲で、積算時間を 6 ms、平均回数を 5 回、スムージングを 0 に設定して、10 秒間隔で測定した。

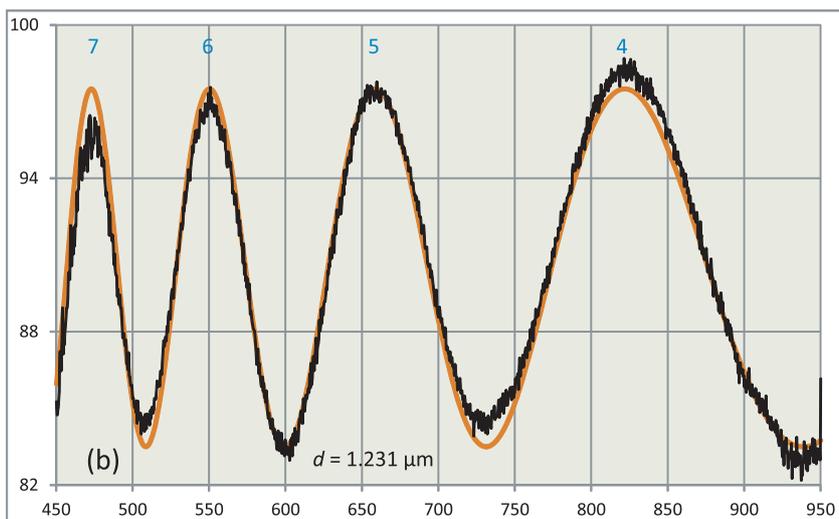
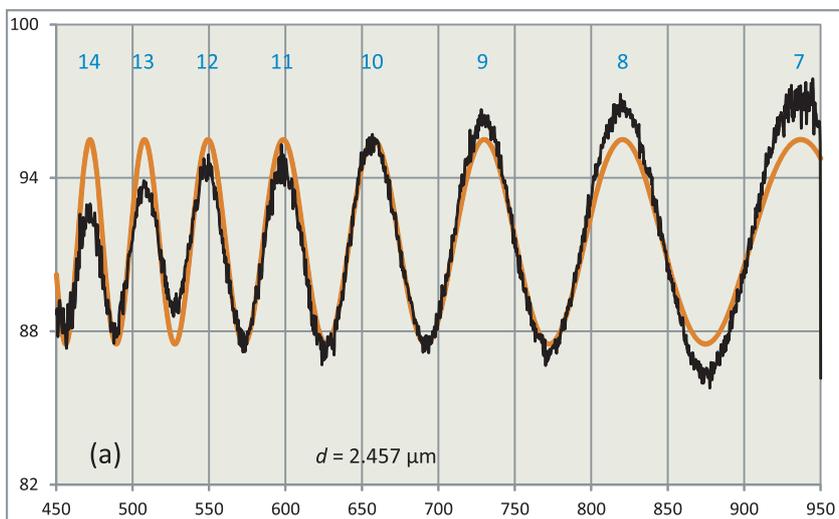
図 2 に、測定により得られたシャボン玉の透過光の干渉スペクトルを示す。図 2-a はシャボン玉膜ができてから 110 秒後の干渉スペクトルで、図 2-b はシャボン玉膜ができてから 210 秒後の干渉スペクトルである。どちらも縦軸が透過率 (%)、横軸が波長 (nm) である。図の橙色のグラフは実測スペクト

ルにフィットさせたシミュレーションスペクトルのグラフで、これに関しては後の節で解説する。今回測定したシャボン玉の干渉スペクトルは石鹸膜の干渉スペクトル^{1,2)}に比べて約2倍の強度で観測された。このことは、シャボン玉の測定の場合は光源から出た光が2度シャボン玉の膜を透過することからきている。干渉スペクトルの強度に関しては、短波長側で弱くなる問題や、膜の厚さや均一度によって微妙に変化する問題もあるが、今後は干渉縞の周期についてのみ考察しようと思うので、これ以上議論しない。図2-aと図2-bのスペクトルを比較すると、後者の干渉縞のうねりの間隔が広がっていることから、シャボン玉の膜の厚さが時間と共に薄くなっていることがわかる。

シャボン玉の反射光の干渉スペクトルの測定 シャボン玉の反射光に対する測定装置の配置も透過光に対する測定装置の配置と基本的に同じであるが、異なる点は、コリメーティングレンズホルダーの一方の柱だけをコリメーティングレンズをはずして使用したことと、オーシャンオプティクス社製のコア径400 μ mの耐ソラリゼーションタイプの反射プローブ (R400-7-SR) を用いたことである。この反射プローブは長さ2mの6本の光ファイバーを束ねた照射用のケーブルと1本の光ファイバーから成る検出用のケーブルからできている。プローブ部分は、直径6.35mmの円筒の先の中心に1個の検出用の窓を配置し、その周りの半径0.5mmの円周上に6個の照射用の窓を配置した構造になっている。反射プローブの照射用ケーブルと検出用のケーブルは、それぞれ、SMA905コネクタで光源と分光器に接続されている。光源から出た光はコリメーティングレンズホルダーの柱のレンズ用の穴に固定された反射プローブの6個の窓からシャボン玉の中心に向かって水平に照射され、シャボン玉に反射した光は検出用の窓から検出用のケーブルを通して分光器に集光して分光されるシステムになっている。

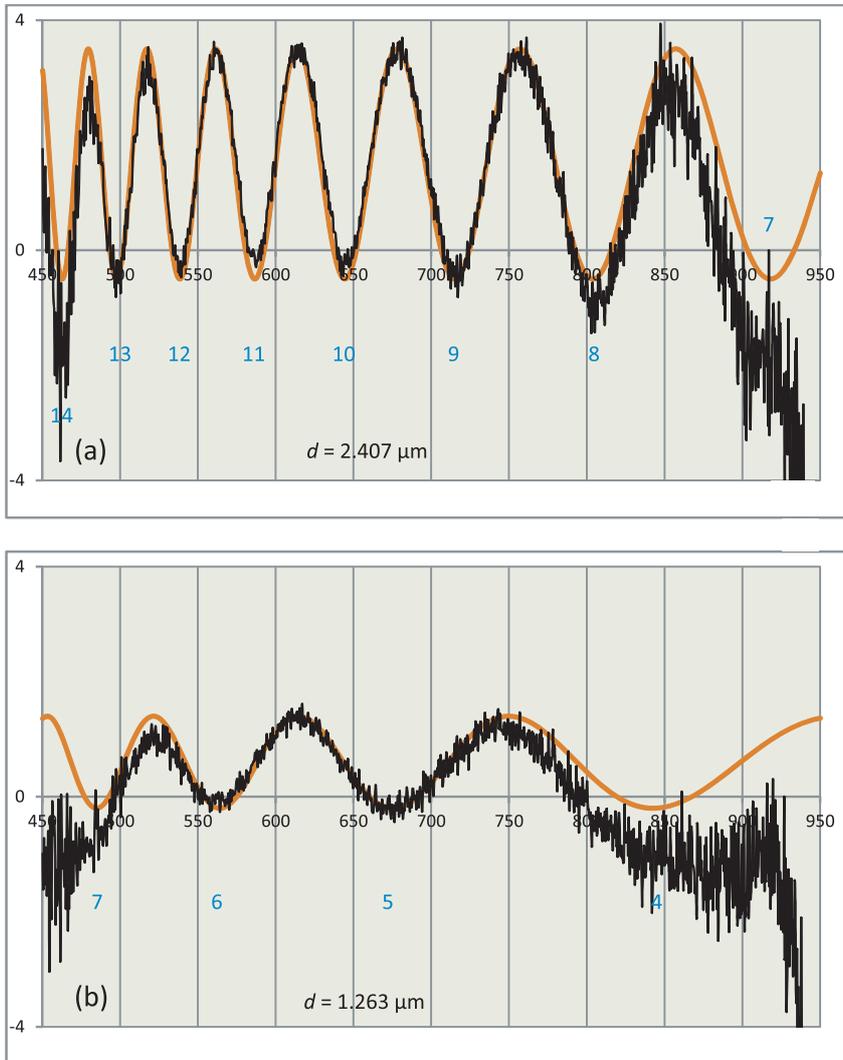
測定では、日本分光の積分球用の標準白板 (6916-H422A) を反射基準にしてシャボン玉の反射率を波長ごとに測定した。干渉スペクトルは、分光器を積算時間60ms、平均回数5回、スムージング0に設定して、10秒間隔で測定した。

図3に、測定により得られたシャボン玉の反射光の干渉スペクトルを示す。図3-aはシャボン玉膜ができてから110秒後の干渉スペクトルで、図3-b



[縦軸—透過率(%) 横軸—波長(nm)]

図2 シャボン玉の透過光の干渉スペクトル：
 (a) シャボン玉ができてから110秒後
 (b) シャボン玉ができてから210秒後



[縦軸—反射率(%) 横軸—波長(nm)]

図3 シャボン玉の反射光の干渉スペクトル：
 (a) シャボン玉ができてから 110 秒後
 (b) シャボン玉ができてから 210 秒後

はシャボン玉膜ができてから 210 秒後の干渉スペクトルである。どちらも縦軸が反射率 (%), 横軸が波長 (nm) である。図の橙色のグラフは実測スペクトルにフィットさせたシミュレーションスペクトルのグラフで、これに関しては後の節で解説する。図 3 の反射スペクトルにおいて 450nm 付近と 950nm 付近でノイズが大きくなりベースラインが不安定になっているのは光源の光度がその領域で弱くなっているためである。また、950nm 付近には水の吸収があることも影響している。

後で詳述するが、図 3 の干渉スペクトルは図 2 のものに比べて干渉縞の明暗の関係が逆転しており、このことから図 3 のスペクトルが膜反射の干渉スペクトルであることが確認できた。

シャボン玉の干渉スペクトルの現れ方とシミュレーション

最初に、透過光の干渉の仕方と干渉スペクトルの現れ方について解説する。図 1 の上側の概略図に示す通り、光源を出た光は検出器に達する前に 2 回シャボン玉膜を透過するが、それぞれにおいて干渉が起きるので、透過する膜の厚さが同じであれば、干渉スペクトルは単一の石鹸膜に比べて強度が 2 倍になる。シャボン玉の膜を透過する光が膜の出射側で干渉縞 (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、膜の出口側界面で反射して更に入口側界面でもう 1 度反射して出口側に出射する 2 つ目の光が重なって干渉を起こすからである。この場合、光の反射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、位相がずれずに反射する。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長くなる。それゆえ、シャボン玉の屈折率を n 、膜の厚さ d とすると、2 つの光の間の経路差は $2d$ となるので、干渉縞は光の波長 λ が次の関係を満たすときに明るくなる。

$$\text{経路差} = 2d = \frac{\lambda}{n} m \quad (1)$$

ここで、 m は干渉次数で、 $m = 0, 1, 2, 3, \dots$ で示される整数値をとる。透過光の干渉スペクトルを測定して、干渉次数が決まれば、(1)式から膜厚 d が

決定できる。屈折率 n は光の波長にゆるやかに依存する変数であるが、ここでは必要に応じて定数にしたり変数にしたりして扱うものとする。

一般に、波は三角関数で表現されるが、測定される干渉スペクトルの波のような形のフリンジも三角関数で近似できる。いま、波長 λ におけるシャボン玉の透過率を $T(\lambda)$ とすると、透過光の干渉スペクトルは次式で近似できる。

$$T(\lambda) = a \cos\left(\frac{4\pi nd}{\lambda}\right) + b \quad (2)$$

ここで、 a はフリンジの振幅で石鹸膜の透過では 0.01 付近の値¹⁾ になる。シャボン玉液が測定領域で光の吸収を持たなければ、 a と b の間には次式の関係が成り立つ。

$$a + b = 1 \quad (3)$$

a と b と nd の値を実験結果に合わせて適当に選ぶことにより、(2)式を用いて透過光の干渉スペクトルに対するシミュレーションを行うことができる。

続いて、反射光の干渉スペクトルの現れ方について解説する。図1の下側の概略図に示す通り、シャボン玉に反射して検出器に達する光を分光することで反射光の干渉スペクトルが得られる。反射光に干渉縞ができるのは、シャボン玉の膜の外側の表面で反射する1つ目の光と膜の内側の表面(界面)で反射する2つ目の光が干渉を起こすからである。入射光が膜の外側表面で反射して検出器に達する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内側の表面(界面)で反射して検出器に届く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長くなる。それゆえ、(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 だけずれるので、反射光は暗くなる。あるいは、次式を満たすとき、反射光は明るくなる。

$$\text{経路差} = 2d = \frac{\lambda}{n} \left(m + \frac{1}{2}\right) \quad (4)$$

ここで、透過光の干渉スペクトルに対しては、(4)式は暗くなる条件であることを留意しておく。

シャボン玉の反射光に対するシミュレーションスペクトルは、波長 λ におけるシャボン玉の反射率を $R(\lambda)$ とすると、次式で近似できる。

$$R(\lambda) = a \cos\left(\pi + \frac{4\pi nd}{\lambda}\right) + b \quad (5)$$

ここで、 a はフリンジの振幅で、シャボン玉液の吸収や蛍光の影響が測定領域で無ければ、 a と b の間には次式の関係が成り立つ。

$$a = b \quad (6)$$

反射光に対する(5)式は、透過光に対する(2)式と同じ形式をしているが、両者は位相が π だけずれていることが異なる。 a と b と nd の値を実験結果に合わせて適当に選ぶことにより、(5)式を用いて反射光の干渉スペクトルに対するシミュレーションを行うことができる。

シャボン玉の干渉スペクトルの解析

測定した干渉スペクトルは、Excel VBA (Excel Visual Basic for Application) の解析プログラムを用いて解析した。具体的なプログラムの内容に関しては稿を改めて報告する予定なので、ここでは概略だけを説明する。

OPwave+⁴⁾ によるシャボン玉の干渉スペクトルの測定データは、約 18kB のサイズのテキストファイルで出力される。そのファイルには測定時間や積算時間などの測定条件と 450nm から 950nm の波長範囲の 1224 組の波長と透過率 (あるいは反射率) のデータが書き込まれている。このデータを VBA のプログラムソフトを用いて読み込んで、測定スペクトルと、それに対応する(2)式あるいは(5)式から計算したシミュレーションスペクトルを同一画面上で比較することで、シャボン玉の膜厚を決定した。この時の作業の殆どは、通常の Excel の機能を使い、VBA のプログラムが作業する部分は最小限にとどめた。測定データやシミュレーションのデータをグラフ表示することは、通常の Excel の作業で良くやることであるが、今回、「名前の定義」や「スピンボタ

ン」の機能を使って(2)式や(5)式の a 、 b 、および nd の値を変動させることにより、画面上の計算スペクトルのグラフをリアルタイムに動かして測定スペクトルのグラフにフィットできるようにした。一方、VBAのプログラムでは、ファイル名を指定して測定データを読み込んでワークシートに表示したり、画面上に現れる計算スペクトルのフリンジ数をキーボードから入力して制御したりできるようにした。

実際の解析では、最初にVBAのプログラムでファイル名を指定して測定データを読み込み、実測スペクトルを画面上に表示し、続いて画面上の実測スペクトルのフリンジ数を数えてキーボードから入力して実測スペクトルに近いシミュレーションスペクトルを表示し、最後にスピンのボタンを使って画面上のシミュレーションスペクトルをリアルタイムに微動させて、測定スペクトルに一番良く一致したときの nd の値を読み取り、その値を測定値とした。

図4に、Excel VBAを用いて表示したシャボン玉の透過光の干渉スペクトルの実測スペクトル(実線)と、シミュレーションスペクトル(点線)を3つ示す。いずれも縦軸が透過率(%)、横軸が波長(nm)である。これらの図の実測スペクトルは、シャボン玉ができてから2秒後の干渉スペクトルで、測定条件の設定を積算時間5ms、平均回数1回、スムージングを8に変えたことで測定ノイズが大幅に改善されている。

図4-aの点線のグラフは、 $nd = 3.580\mu\text{m}$ のときのシミュレーションスペクトルで、長波長側では実測スペクトルにフィットしているが、短波長側に行くにつれて実測値スペクトルから外れている。一方、図4-bの点線のグラフは、 $nd = 3.604\mu\text{m}$ のときのシミュレーションスペクトルで、短波長側では実測スペクトルにフィットしているが、長波長側では実測値スペクトルから外れている。これらの食い違いは屈折率が波長で異なることからきており、シミュレーションスペクトルで実測スペクトルを再現するためには屈折率の波長依存性を考慮しなければいけないことを示している。一般に屈折率は、波長が短くなるにつれて大きくなる傾向にある。いま、屈折率の波長依存性を次に示す式⁵⁾で表現する。

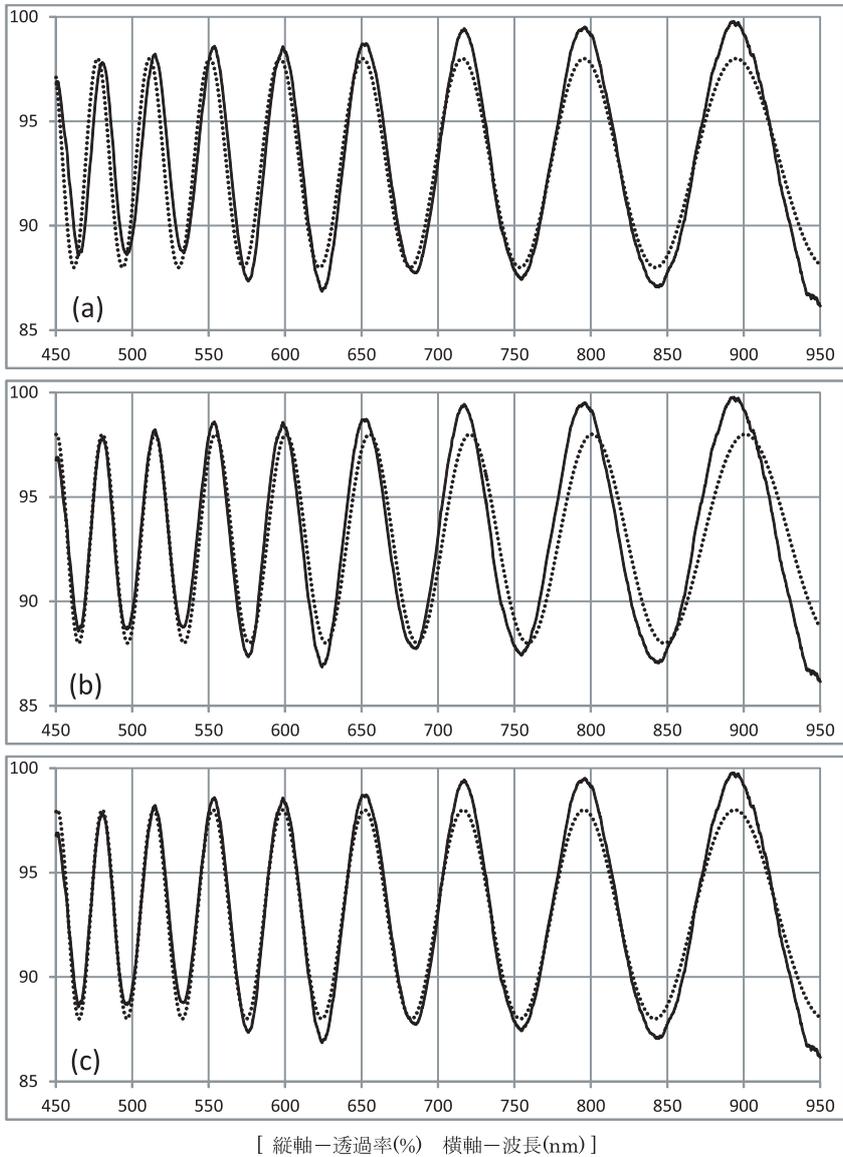


図4 実測スペクトル（実線）とシミュレーションスペクトル（点線）：
 (a) 屈折率の波長依存性を無視して解析 ($n_0 d = 3.580 \mu\text{m}$, $A = 0.0 \mu\text{m}^2$)
 (b) 屈折率の波長依存性を無視して解析 ($n_0 d = 3.604 \mu\text{m}$, $A = 0.0 \mu\text{m}^2$)
 (c) 屈折率の波長依存性を考慮して解析 ($n_0 d = 3.566 \mu\text{m}$, $A = 0.0024 \mu\text{m}^2$)

$$n = n_0 \left(1 + \frac{A}{\lambda^2} \right) \quad (7)$$

ここで、 n_0 と A は物質固有の定数である。(7)式を(2)式に代入すると次式が得られる。

$$T(\lambda) = a \cos \left(\frac{4\pi n_0 d}{\lambda} \left(1 + \frac{A}{\lambda^2} \right) \right) + b \quad (8)$$

シミュレーションによる解析は、(8)式を Excel のグラフに反映するために、「スピンボタン」で設定するパラメータを a 、 b 、 $n_0 d$ 、および A の4つに変更して行った。

図4-cの点線のグラフは、図4-aあるいは図4-bと同じ実測スペクトルに対するシミュレーションスペクトルで、屈折率の波長依存性を考慮することで全波長領域の実測スペクトルが再現できたことがわかる。図4-cの点線のグラフを描いたときのパラメータは、 $n_0 d = 3.566 \pm 0.003 \mu\text{m}$ 、 $A = 0.0024 \pm 0.0003 \mu\text{m}^2$ であった。ここで、 \pm の値はパラメータを変動させた時のグラフの変化から推定した誤差である。これらの値から589.3nmでの屈折率 \times 膜厚を計算すると、 $nd = 3.591 \pm 0.004 \mu\text{m}$ となった。図4の実測スペクトルに対するシャボン玉の膜の厚さの値は、シャボン玉液の589.3nmでの屈折率を1.340と仮定⁶⁾すると、 $d = 2.680 \pm 0.0003 \mu\text{m}$ となった。これから先の議論は、シャボン玉の屈折率の波長依存性を考慮して行うが、そこでの値はすべて $A = 0.0024 \pm 0.0003 \mu\text{m}^2$ を用いて解析を行うことにする。

図2-aと図2-bのシミュレーションスペクトル(橙色のグラフ)は実測スペクトル(黒のグラフ)を再現するように(8)式を用いて描いたもので、このときのパラメータ $n_0 d$ は、それぞれ、 $3.270 \mu\text{m}$ および $1.638 \mu\text{m}$ となり、膜の厚さ d は、それぞれ、 $2.457 \mu\text{m}$ および $1.231 \mu\text{m}$ となった。図2にはこれらの解析の結果と帰属した干渉次数を記した。

シャボン玉の反射光の干渉スペクトルに対する計算式は、(7)式を(5)式に代入することにより次のように表される。

$$R(\lambda) = a \cos \left(\pi + \frac{4\pi n_0 d}{\lambda} \left(1 + \frac{A}{\lambda^2} \right) \right) + b \quad (9)$$

図3-aと図3-bのシミュレーションスペクトル（橙色のグラフ）は実測スペクトル（黒のグラフ）を再現するように(9)式を用いて描いたもので、このときのパラメータ n_0d は、それぞれ、 $3.204\mu\text{m}$ および $1.680\mu\text{m}$ となり、膜の厚さ d は、それぞれ、 $2.407\mu\text{m}$ および $1.263\mu\text{m}$ となった。図3にはこれらの解析の結果と帰属した干渉次数を記した。

図2の干渉次数は干渉フリンジの極大値の位置での値を示し、図3の干渉次数は干渉フリンジの極小値の位置での値を示している。このことは、透過光と反射光では干渉フリンジの明暗の位相が π ずれることの実験的な検証になる。

おわりに

今回、均一の大きさのシャボン玉をつくることにより、シャボン玉に対して透過光だけでなく反射光に対しても干渉スペクトルを測定することに成功した。シャボン玉の透過光の干渉スペクトルは、石鹼膜の干渉スペクトル²⁾に比べて2倍の強度になった。このことは、光源の光がシャボン玉の膜を入口側と出口側で計2回透過することによるものであるが、条件として、入口側と出口側の膜厚が等しくなる必要がある。それゆえ、今回の実験結果は、シャボン玉の膜は、少なくとも水平方向に均一にできていることを示している。シャボン玉の反射光の干渉スペクトルについては、今回初めて試みたが、透過光の干渉スペクトルに比べて干渉縞の位相が π シフトしていることが確認できた。

シャボン玉の屈折率の波長依存性として $A=0.0024\pm 0.0003\mu\text{m}^2$ を得た。この値の妥当性を調べるために水の屈折率の波長依存性と比較すると次のようになる。純水の場合、656.3nmと434.1nmの波長における屈折率は、それぞれ、1.3311および1.3404と報告⁷⁾されており、屈折率の値の差 Δn は0.0093となっている。これと同じものを、今回求めた値を用いてシャボン玉に対して計算すると、 $\Delta n=0.0096\pm 0.0012$ となった。両者は誤差内で一致しており、今回求めた屈折率の波長依存性が妥当なものであることがわかると同時に、今回のシャボン玉の膜厚の決定法が信頼度の高いものであることがわかる。

我々は従来からシャボン玉の魅力を生かした教材作りについて研究を続けてきた。その一環として、今回、シャボン玉の透過光と反射光の紫外・可視分光

を行い、高等学校の教材として提供できるような干渉スペクトルを観測することができた。また、その干渉スペクトルのグラフィカルな解析により、シャボン玉の膜の厚さだけでなく、屈折率の波長依存性についても容易に求めることができるようになった。特に、今回行ったシャボン玉の反射光の測定法は、シャボン玉の虹色に美しく輝いて見える部分の測定にも繋がっているので、今後の測定法の改良と共に研究への多面的な応用が期待される。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 23501037 の助成を受けて行ったものである。

参考文献および注

- 1) 松村敬治、最上由佳、牧園美咲、田中武彦「可視分光によるシャボン玉の膜の厚さの測定」西南学院大学人間科学論集 第5巻2号 pp.13-33 (2010).
- 2) 松村敬治、塩野正明「分光測定の高速度によるシャボン玉の膜厚の測定法の確立」西南学院大学人間科学論集 第8巻1号 pp.27-43 (2012).
- 3) シャボン玉液は株式会社ナリカ製：カタログ No. S77-1405
- 4) オーシャンフォトンクス株式会社製の測定用ソフト OPwave+
- 5) 屈折率の波長依存性に関しては、セルマイヤー (Sellmeier) の分散式およびその展開式やコーシー (Cauchy) の分散式が良く使われるが、(7)式はそれらの式の最初の2項を考慮した式に対応している。
- 6) 文献1にナリカ製のシャボン玉液の屈折率を1.34にする理由を述べている。本研究では、屈折率の波長依存性を考慮したことで、解析精度が上がったので、それに合わせて、屈折率の桁数を増やす必要性に迫られた。シャボン玉(液)に対してここで仮定した屈折率1.340は、これ以後の議論を進めるための言わば定義のようなものと思って差し支えない。
- 7) 日本化学会編『化学便覧 基礎編 改訂3版』丸善1984.

西南学院大学人間科学部児童教育学科