

研究レポート

シャボン玉の干渉模様のゆらぎの研究

—黒い膜の研究から迫る—

太田 爽楓, 古南 花衣

(津山工業高等専門学校 3 年)

1. はじめに（研究の動機）

本校で行われている少人数の演習科目において、担当教員から、シャボン玉が自然に破裂するときのスローモーション撮影するためのシャッターチャンスを得るために、その前兆の様子と、そこから破裂までにかかる時間を予測したいので、研究して欲しいというテーマが与えられた。そこで、私たちは、シャボン玉の干渉模様ヒントがあると考え、本研究をスタートさせた。しかし、数週間、顕微鏡でシャボン玉の観察を行ってみて、なんとなく、前兆の様子はわかって、そこから破裂までにかかる時間を予測することは困難と思われた。

観察を続けていくうちに、シャボン玉の干渉模様の揺らぎに、興味をもつようになった。特にシャボン玉の頂点付近にあらわれる黒い膜と、側面に現れた黒い斑点が次第に大きくなって頂点付近の黒い膜に近づき、最終的に吸収されていく様子に注目した。そして、これらがシャボン玉の干渉模様の揺らぎに関係するのではないかと考えるようになった。そこで、私たちは、シャボン玉に関する研究を、“破裂までにかかる時間の予測”から、“シャボン玉の干渉模様の揺らぎの研究”へと、テーマを変更した。

2. 黒い膜の動きと模様の揺らぎの観察から最初に立てた作業仮説

研究は、市販の子ども用のシャボン玉液を使って、小さな器の口の上に、半球のシャボン玉を作り、それを電子顕微鏡で観察することから始めた。以下の図1～図8は、その様子をコマ送りで並べたものである。注意したいのは、円Aで囲んだ中に見える黒い斑点である。図1から図8へと時間が経過するに従い、黒い斑点は少しずつ大きくなりながら、上方の大きな黒い膜に向かって進んでいく。実は、図1から図4に見るように、小さな黒い斑点がいたところで発生し、それらが次第に大きい黒い膜になりなりながら上方の黒い膜に向かって進んでいく様子は、円Aで囲んだもの以外にも、多くの地点で観察された。全体的な模様の変化は、図1（0秒後）では下方に紫色の領域があるが、時間の経過とともに紫色の領域はなくなり、青色の領域が広がり（図3（8秒後））、その後、上方のより大きくなった黒い膜の下に、白色の領域、その下に、金色の領域が作られていく（図7（29秒後））。

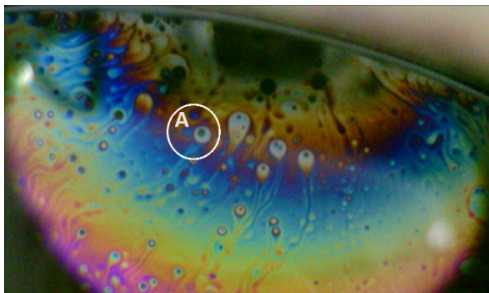


図1（0秒後）

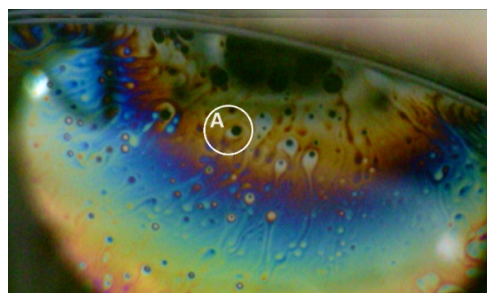


図2（3秒後）

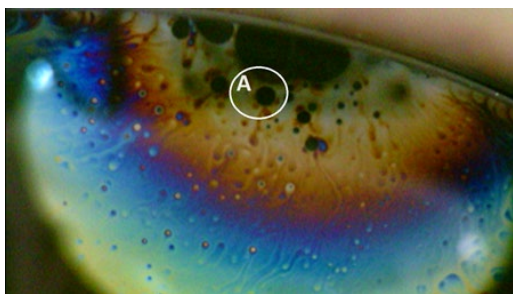


図3（8秒後）

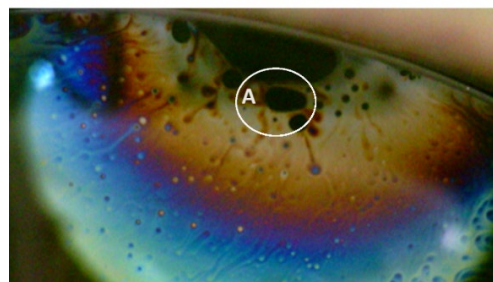


図4（13秒後）

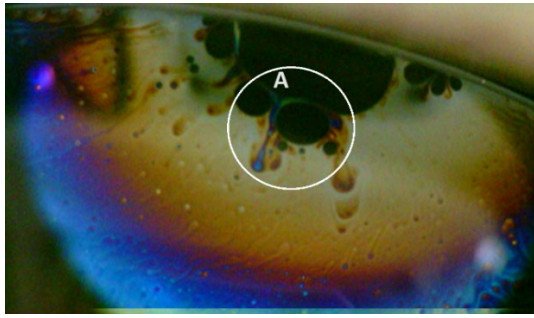


図 5 (8 秒後)

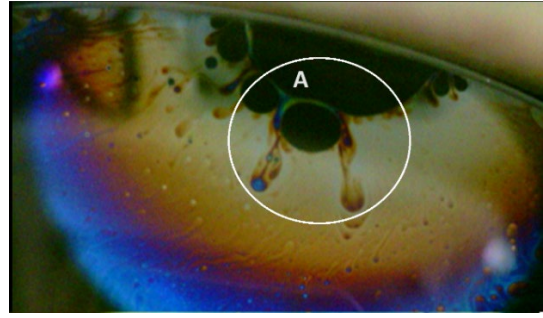


図 6 (24 秒後)

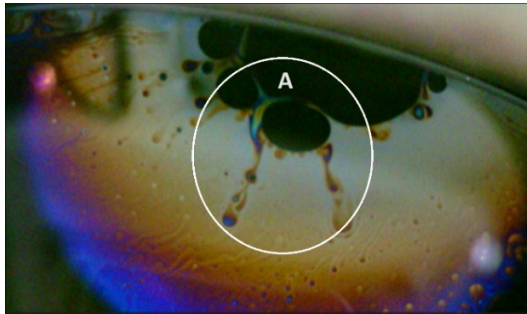


図 7 (29 秒後)

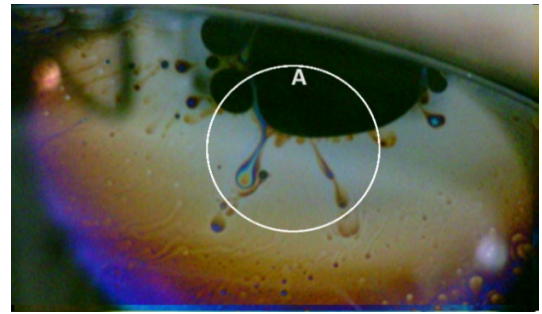
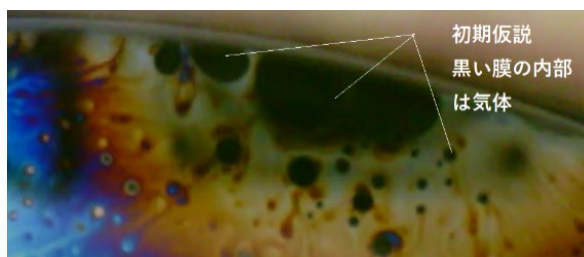


図 8 (31 秒後)

さらに、図 5～図 8 には私たちにとって、別の興味深い現象が映されていた。白い円 A で囲まれた黒い膜が、上方の巨大な黒い膜に接触する際、白い円 A で囲まれた黒い膜と巨大な黒い膜に挟まれた部分の色が、金色から青色に変化し、その後、そこから、青い丸い液体のようなものが涙のように流れ落ちていくことが観察されたのである。

私たちは、まず、シャボン玉の初期の頃、いたるところに現れる黒い斑点は何なのか？ それらはなぜ少しずつ大きな黒い膜になりながら上方に向かっていくのか？ なぜ、黒い膜が結合するとその脇から青い丸い液体が流れ落ちるのか？という問題に取り組もうと考えた。そして、いろいろな議論を経て、以下の初期仮説を立てた。

初期仮説. シャボン玉の中にあるシャボン液には、通常の顕微鏡でも見えない極小の気泡または油滴があり、それらが結合すると少し大きな黒い膜となって見えてくる。気泡または油滴の集まりである黒い膜たちは上昇しながら、他の黒い膜と結合しながら大きくなる。したがって、上方にある黒い膜は多くの気泡または油滴が集まり結合してできた面であると考えられる。また、多くの黒い膜の上昇と結合という動きが、シャボン玉全体を揺らし、模様の揺らぎに影響を与えていると考えられる。



初期仮説：黒い膜の断面図

問題は、黒い膜が気泡または油滴の集まりであることを、どのようにして確かめるかである。

3. シャボン玉の黒い膜に関するこれまでの歴史

シャボン玉の黒い膜に関することは、立花太郎氏の「しゃぼん玉ーその黒い膜の秘密ー」[1]という本に詳しく書かれている。この本では、17世紀のニュートン、19世紀アメリカのギブス、イギリスのレイリー、オランダのファン・デル・ワールス、20世紀フランスのペラン、アメリカのラングミュア、ブルガリアのシェルドコ、旧ソ連のデルヤーギンとランダウ、オランダのフェルバイとオーベルビーグなどといった研究者たちの研究が紹介されている。本研究に関係する黒い膜に関する記述だけをまとめると以下ようになる。

1. ニュートンは、彼の著書「光学」のなかで、シャボン玉の黒い斑点についての観察記録を書いている。

「・・・側面に発生した小さい黒い斑点が上昇して、泡の頂上の大きい黒い斑点のところに到達し、これと合体することもあった.・・・」(p29)

2. 20世紀のフランスの物理学者のペランは、シャボン玉が層状構造であることを発見している。

「明るさが1次の極小のところでの膜厚は波長の半分の大きさであるから $368 \div 2 = 92$ ナノメートルである。この厚さと92ナノメートルの間には、やはり17層が区別された.・・・そして、一番薄い石けん膜の厚さは5.4ナノメートルであって、これが、もうこれ以上薄くなりえない膜、いわば石けん膜の単位膜であろう.・・・」(p44)

3. さらにペランは、黒い斑点の膜の構造について研究している。

「黒い膜には二種類あり、厚いほうの膜は12ナノメートル、薄い方は6ナノメートルの厚さをもっていることが認められた。」(p45)

「黒い膜は、その二つの表面が脂肪酸の薄膜でおおわれ、その真ん中に水の薄い層のあるサンドイッチ形の構造をしている」(p69)

「石けん水の表面は、オレイン酸の1.9ナノメートルの厚さの膜でおおわれている」(p69)

「薄くなった膜は、最後に、わずかな水を真ん中に残して両側を石けん分子で囲んだ形となる。これが第1種の黒い膜の構造であろう」(p91)

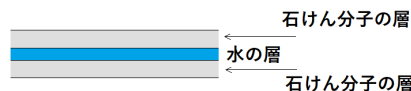


図 3.1 第1種の黒い膜（サンドイッチ形構造）

「層状構造の単位は、石けん分子の単分子膜が二枚重なった膜と考えると、1枚が2.5ナノメートルだから、厚さが5ナノメートルとなる。これが第2種の黒い膜である」(p91)

「第2種黒い膜でも水が含まれていること、それが一定量にとどまっていることを示している」(p96)

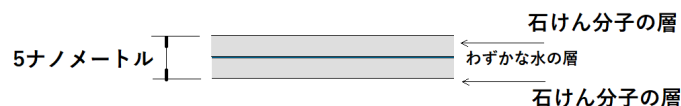


図 3.2 第2種の黒い膜

4. シャボン玉にどうして一定の厚さの非常に薄い黒い膜が存在するのかという問題に対しては、19世紀末のファン・デル・ワールス力の理論と、20世紀のDLVO理論（デルヤーギン、ランダウ、フェルバイ、オーベルビーグの頭文字）という研究がある。ファン・デル・ワールス力は「厚さ d の薄膜の表面が d^3 に逆比例する力で引き合う」(p118)というもので、2つの薄い膜の間には万有引力より大きな引力が働いているとい

うものである。「膜が薄くなるとファン・デル・ワールス力がますます大きくなるので、ついに膜はこわれていくであろう」(p117)とある。しかし、「どうして一定の厚さの非常に薄い黒い膜が存在し、それはすぐには壊れずに、一定時間、維持し続けるのか」という問題が起こる。これについては、膜が薄くなって二つの表面が接近してくるとき、膜を形成しているマイナスイオンの電荷層を作っている脂肪酸イオン（カルボン酸基）が接近することになり、これにより斥力が働くことをブルガリアのシェルドコが示した。DLVO 理論ではこの斥力をより詳しく説明する。「コロイド粒子の表面の荷電と対応して、その周囲には反対符号に荷電したイオンがとりまいている。そこで一つ一つのコロイド粒子の周囲には電気二重層ができており、二つのコロイド粒子が接近して電気二重層が重なり合うと相互作用が起こる」(p124)とある。この相互作用を計算して、その斥力が働くことと、それまでの詳細な実験データから、コロイド粒子間に働く力の実態が明らかになった。

4. シャボン膜の薄さと光の干渉による発色の関係

シャボン膜は光を反射するが、光源に近いシャボン膜の境界での光の反射（0 次反射）とシャボン膜を通り抜けて到達した境界での光の反射（1 次反射）の干渉によって、発色が変化する。すなわち、膜の厚さによって、光の干渉による発色は異なることが知られている。以下は、Color and Film Thickness という website (https://soapbubble.fandom.com/wiki/Color_and_Film_Thickness) に掲載されている。シャボン膜の色と厚さの関係を示した図である。

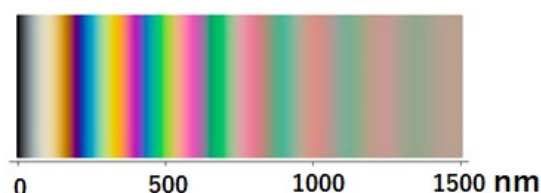


図 4.1 シャボン膜の色と厚さの関係

これによると、約 100nm 以下の厚さで黒色が発色し、約 100nm~200nm くらいの厚さで白色が発色することがわかる。

さらに、前節で述べたように、シャボン膜は層状構造となっていることを考えると、シャボン膜の内側の膜は滑らかな球であり、外側は、でこぼこした形状をとる。そして、黒い膜のまわりには白い膜があり、その隣には薄い金色の膜が並ぶ。

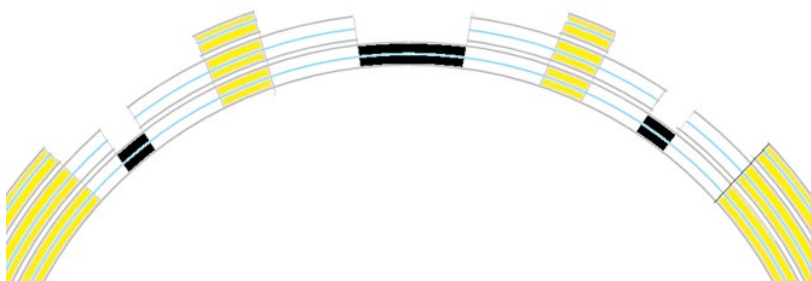


図 4.2 シャボン膜の層状構造と黒い膜のまわりの色

5. シャボン玉の表面に現れるマランゴニ対流について

シャボン玉の黒い膜を研究するにあたり、黒い膜がないシャボン玉と比較する必要があると考えた。通常、シャボン玉を作り、ストローをシャボン玉から離れた直後から、多くの黒い斑点や黒い膜がシャボン玉表面に

できてしまう。逆に、「どのようにすれば黒い斑点や黒い膜が少ないシャボン玉が作れるのか」市販されている石けんの原液そのものや、石けん溶液に調理用油を数滴混ぜたものなどでシャボン玉を作ったりして思考錯誤を繰り返した。その結果、黒い斑点や黒い膜が少ないシャボン玉をつくるための方法を、何度も確認し見つけることができた。それが以下である。

1. 半球のシャボン玉を載せる受け皿がきれいであること
2. ストローの先が滑らかであること
3. ストローの中のシャボン液の量に適したシャボン玉の大きさであること
4. シャボン玉をやさしく作ること

さて、液体表面の温度や濃度にばらつきがある場合には、表面張力の不均一が生じ、この不均一によって界面上でせん断応力が発生し、流動現象が引き起こされる。この流動現象をマランゴニ対流という。これに関する観察を行った。その結果、黒い膜はマランゴニ対流の動きを鈍らせる役割があると考えられた。

観察 5.1 黒い膜のないシャボン玉の場合は、上部まで、マランゴニ対流が激しく起こり、シャボン玉の模様は激しく揺らぐ。しかし、シャボン玉は意外に長持ちする。

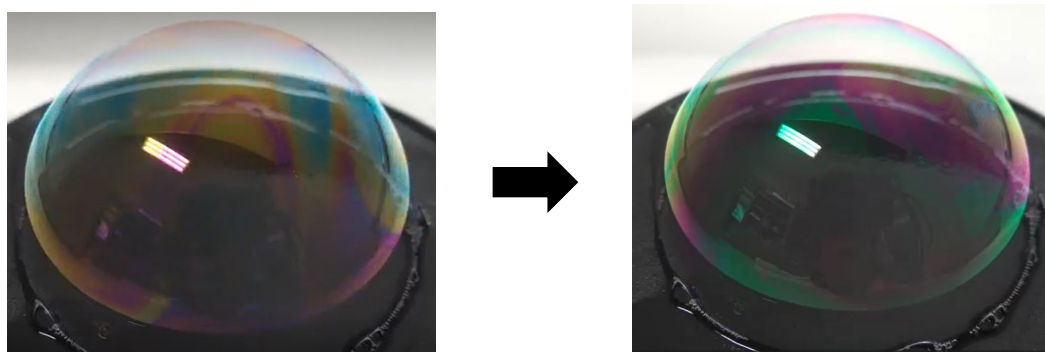


図 5.1 黒い膜のないシャボン玉の表面のマランゴニ対流

観察 5.2 シャボン玉の上部だけに黒い膜ができた場合は、下部でマランゴニ対流が起こり、上部の動は鈍い。シャボン玉の寿命は黒い膜のないシャボン玉に比べて短い。

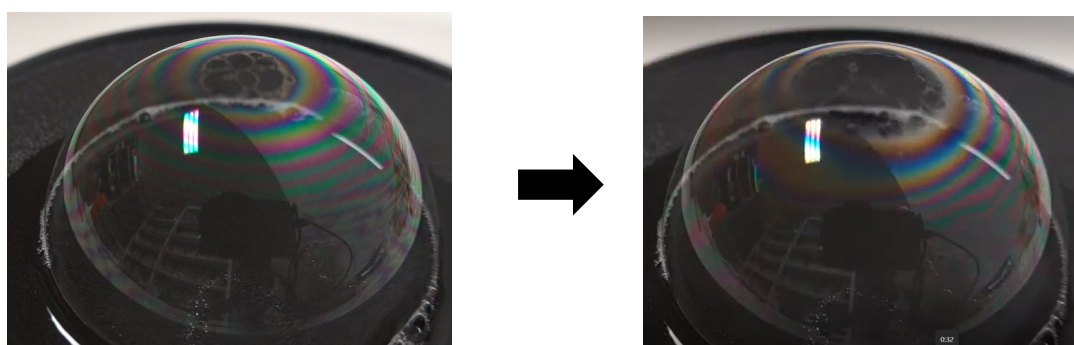


図 5.2 下部だけにマランゴニ対流がみられるシャボン玉

観察 5.3 シャボン玉の全体に、黒い斑点や黒い膜が多くできてしまった場合、マランゴニ対流が起こらず、全体的に模様の動きが鈍い。その後、虹色の模様が消えると、黒い膜が油のようにドクドクと上昇したり、合

体したりする。そしてそれに伴ってシャボン玉の全体が動く。シャボン玉の寿命は非常に短い。

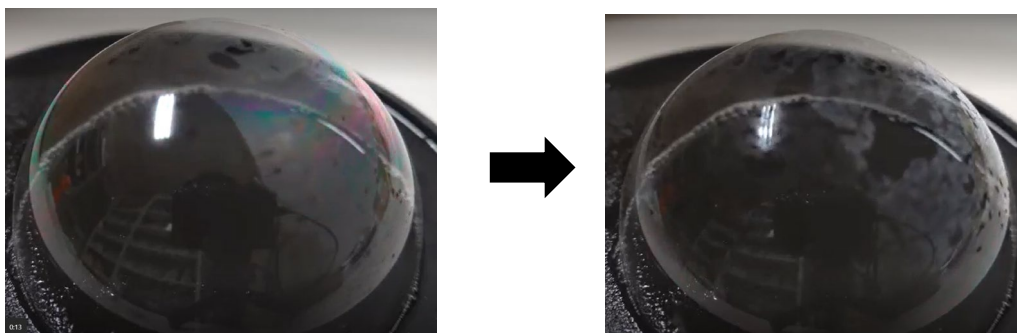


図 5.3 シャボン玉の全体に、黒い斑点や黒い膜が多くできてしまった場合

6. 増粘剤入りのシャボン玉の黒い膜の観察

日本の文房具を扱う商店には、いろいろなシャボン液が売られている。その中に、洗濯糊や砂糖などの増粘剤を通常のシャボン液の中に混ぜたものも売られている。増粘剤は、その分子の中のヒドロキシル基(-OH)が、水分子を捕まえて、シャボン玉から水が蒸発するのを防いでくれる。したがって、シャボン玉は破裂しにくい。私たちは、増粘剤入りのシャボン液を用いて、シャボン玉を作り、電子顕微鏡で観察してみた。すると、黒い膜の動きが小さくて見やすかった。また、破裂しにくいことから、黒い膜をじっくりと長く観察できるという利点があり、意味ある観察結果が得られるのではないかと期待した。

観察 6.1. 肉眼で、増粘剤入りのシャボン玉の黒い膜を観察した。シャボン玉を作ってからすぐに、大小さまざまな黒い膜が点在している。そしてどの黒い膜も上昇し、小さな黒い斑点より大きな黒い膜の方の上昇が速いことが確認できた。特に、受け皿に近い下の方でできた大きな黒い膜は、勢いよく上昇することがわかった。

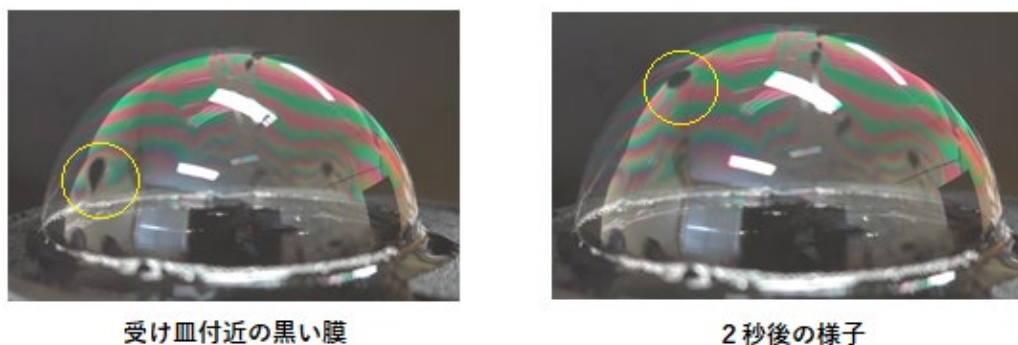


図 6.1 黒い膜の上昇する様子

観察 6.2. シャボン玉全体が反射しないように角度を調整して観察すると、膜の表面全体は水飴で作った飴細工の膜のようであり、そして黒い膜は、最も薄い部分で、光を反射してない透き通ったところであることがわかる。さらに、黒い膜は飴の線（透明な線）で縁取られている。これは、黒い膜でなくても、いたるところ飴の線の模様があり、それらの線はいずれかの黒い膜を縁取っている。これはシャボン玉の層構造を示していると考えられる。透明な線で縁取られた領域の膜厚が、黒い膜から遠ざかるほど若干厚くなっているように見えることも層構造から説明できる。特に大きな黒い膜においては、その内部にも1～2本の飴の線を見ることができる。これは、黒い膜そのものの厚さの違いがある膜が存在していることを意味する。立花の本には、「黒い膜には厚さが6ナノメートルから100ナノメートルにわたって存在する第1種の黒い膜と、厚さが石けん分子の約2倍にあたる5ナノメートル程度の黒い膜がある」(p101) とある。

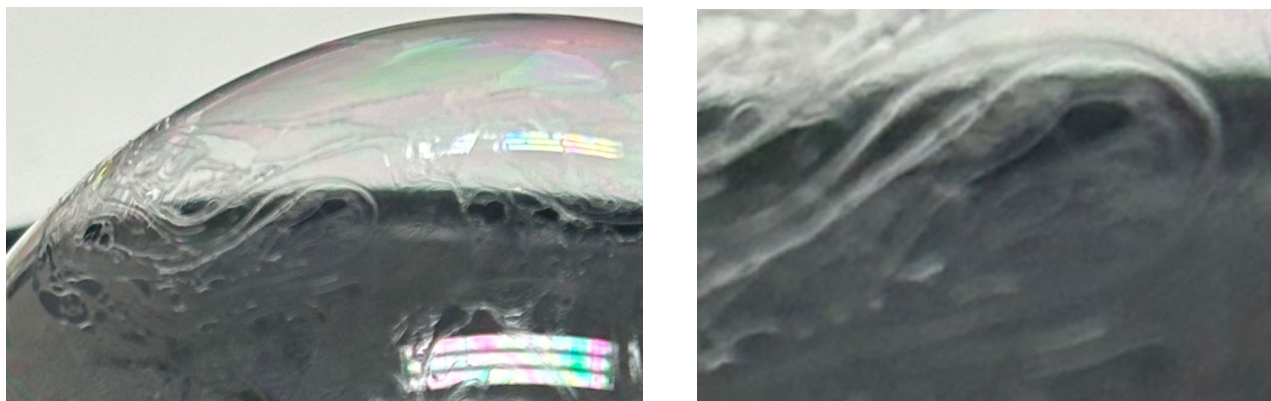


図 6.2 シャボン玉の表面の透明な線は、黒い膜を囲むようにできている。

観察 6.3. 界面活性剤には溶けにくく、水に少し溶けやすい赤く染まる蛍光物質（Rhodamine B）を混ぜたシャボン液で、シャボン玉を作り、蛍光顕微鏡で観察した。その結果、黒い膜だけが赤く染まらなかった。これは、黒い膜の内部には水が入っていても、かなりわずかな量しか存在しないことを示していると考えても良いと考える。また、黒い膜のまわりは蛍光が強く感じられるため、黒い膜のまわりは比較的水が多いということの意味すると考えられる。

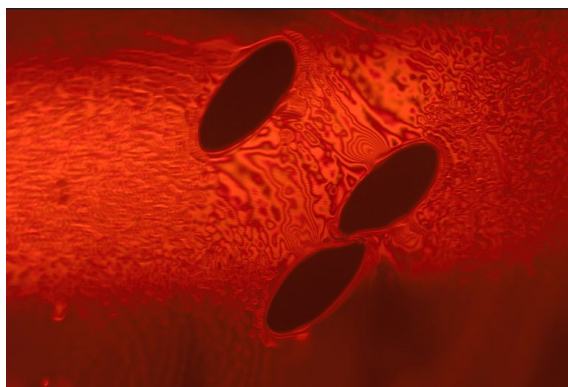


図 6.3 蛍光物質を混ぜたシャボン玉の黒い膜

7. 双子シャボン玉における黒い膜の転写について

皿の上に、黒い膜がない半球のシャボン玉（N 膜とする）をつくり、それに黒い膜があるシャボン玉（B 膜とする）を接するように少し小さくつくり、双子シャボン玉をつくる。B 膜の上部に大きな黒い膜ができただところで、B 膜を尖ったピンで破裂させる、という実験を行った。

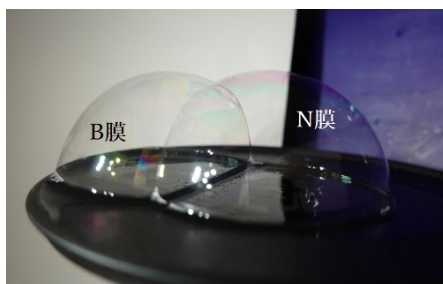


図 7.1 双子シャボン玉

すると、B 膜の表面にあった黒い膜が N 膜の表面に転写され、N 膜の表面を勢いよく上昇した。



図 7.2 B 膜（左手前）の表面にあった黒い膜の N 膜（右奥）への転写

実は、B 膜を破裂させなくても、B 膜の表面にあった小さな黒い膜が N 膜との境界に近づいていくと、その後、その小さな黒い膜は N 膜の表面に移ることも確認された。



図 7.3 B 膜の表面にあった小さな黒い膜の N 膜への移動

8. 液内を移動する微小な油滴

2023 年に慶應義塾大学理工学部応用化学科有機物質化学研究室のマイクロサイズの油滴の研究[2]に着目している。記事によると、界面活性剤溶液中において、分散したマイクロメートルサイズの油滴が、光を照射すると集団を形成し、その周囲において自発的に模様が形成される現象の誘導に成功した、とある。また、油滴の界面において、界面張力の差があると、界面張力の低い方領域から高い領域へ流れ（マランゴニ流）が生じ、それに従って油滴が少しだけ移動する。このとき、サイズの大きな油滴に引っ張られて小さな油滴たちが集まり、それらの集合体で塊を作ることも紹介されている。

上記の研究内容をもとに、私たちの研究であるシャボン膜の内部について考えると、シャボン液には、溶解せずに分散したナノサイズの油滴たちが存在しているため、シャボン玉の膜内にもナノサイズの油滴たちが存在している。そして、膜内のシャボン液に溶けないで残っているナノサイズの油滴たちは移動する。その際、その中の油滴たちは集まって塊になり、黒い膜の中にとどまっている、と考える。

9. 黒い斑点、黒い膜に関する考察と結論

これまで記述した黒い膜の歴史と私たちが行ってきた実験と観察から、私たちなりの黒い斑点と黒い膜のシャボン玉の中の役割を考察し結論を述べる。

(1)「黒い斑点は、どのように発生するのか？」ということに関して考える。

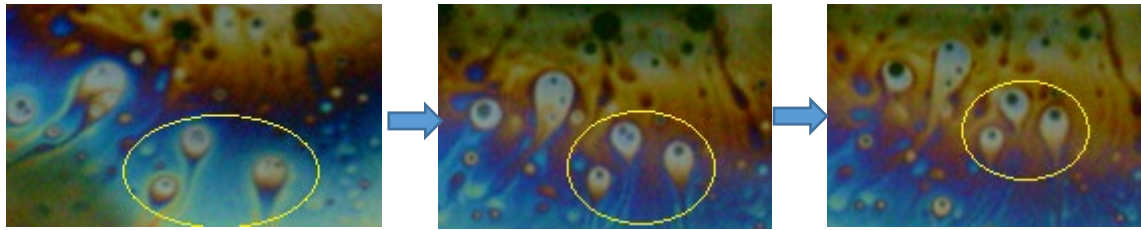


図 9.1 白い膜の内側から発生する黒い斑点

私たちは、初期の頃から、シャボン玉の観察において、黒い斑点は上昇する白い膜の内部から発生することを観察していた(図 9.1)。立花の本の中では、白い膜から黒い斑点が発生することについて、「白い膜の内部にある水が放出されることによって、白い膜内の石けん分子の濃度が増加する。すると、ミセルがでやすくなり、さらに濃度が濃厚になると板上に石けん分子が集合した粒子と水からなるニート相と呼ばれる状態になる」と書かれている。つまり白い膜が水を放出して「結晶化」したものが黒い膜となるということである (p99-100)。

後になって、顕微鏡の見る角度を変えて観察したところ、私たちは、図 9.2 に見るように、上昇する黒い斑点や白い斑点を観測した。そのとき見たそれらの斑点は、ほうき星のように尾をひいて上昇していて、上方に行くと尾が短くなる。それらは斑点から水が放出しているように見える。もし、そうであるならば、黒い斑点や白い斑点が水を放出するとき、水を下方へ勢いよく流すため、その勢いで上昇すると考えた。また、これらの流れの線は図 6.2 でもみることができる。

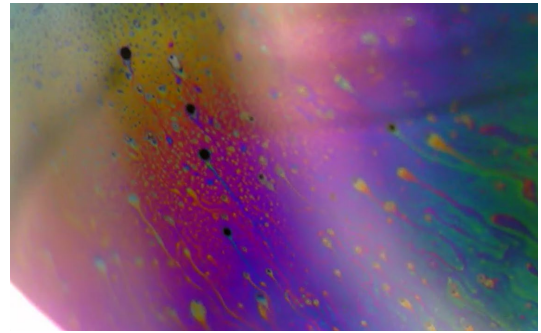


図 9.2 上昇する黒い粒や白い粒

しかし、ここでの私たちの疑問は、「なぜ、黒い膜や白い膜だけが水を放出しているように見えるか」であった。このことに関する私たちの答えのキーワードは、「ファン・デル・ワールス力」である。

結論 1. ファン・デル・ワールス力は、薄い膜内においては、万有引力よりはるかに大きく、薄くなればなるほど上下の膜の間の引力は大きくなるため、膜の間にあった水は、膜の外へ押し出される。押し出された水は、重力により図 4.2 の図で示したように、局所的にみて最も薄い黒い膜や白い膜の縁の方へ流れて溜まる。黒い膜や白い膜の縁にたまった水は、シャボン玉に沿ってさらに下方へ流れていく。このようなことから、黒い膜や白い膜は水を放出しているように見える。

(2) 上昇する黒い斑点や白い斑点に関して、「なぜ黒い膜だけは、消えることなく上昇しながら大きくなっていくのか」という疑問について考えた。私たちの答えのキーワードは、「結晶化」である。

結論 2. 黒い斑点を内部に含む白い膜は、その内部から水が放出されると同時に、その白い部分も膜厚を薄くし、立花の本にあるように白い部分は「結晶化」し黒膜となる。したがって、黒い部分は大きくなり黒い斑点は面積をもった第 1 種の黒い膜となる。さらに、第 1 種の黒い膜の内部では、8 節に記述したことから、内部に溶けずに存在しているナノサイズの多くの油滴たちはくっ付いて塊になる。その後、第 1 種の黒い膜は、立花の本に書かれている DLVO 理論を考えると、ファン・デル・ワールス力によって内部の水は輩出されつつ、塊になって残った油滴というコロイドたちの相互作用によって、一定の極微小な膜厚の第 2 種の黒い膜へと変わって、その厚さを保つ。

(3)「なぜ、黒い膜はマランゴニ対流を打ち消すのか」という疑問についても考察した。このことに関する私たちの答えのキーワードも、「結晶化」である。

結論3. 黒い膜と白い膜などの薄い膜が多くを占めるシャボン玉は、その薄い膜は結晶化された膜で繋がっている。一方、それよりも厚い膜の部分は多層構造で、各層はまだ多くの水を含んでおり、ゆるゆるで、各層が動きやすい状態にある。このことから、厚い膜の表面に近い層ではマランゴニ対流が起こりやすい。しかし、結晶化された膜で繋がっている黒い膜と白い膜などは、マランゴニ対流を受けても繋がっている部分全体が同時に動こうとし、その結果、対流という流れが現れない。

(4)そして、最初の疑問「なぜ、下の方の黒い膜が上の方の黒い膜にぶつかる直前に、挟まれた部分の色が、金色から青色に変化し、その後、そこから青い丸い液体のようなものが涙のように流れ落ちていくのか」についても「結晶化」から、結論を出した。

結論4. 2つの黒い膜がぶつかる直前には、結晶化した黒い膜の方は水分を取り込まないため、挟まれた部分は押されて多く水が溜まり、水を多く含んだ塊となっていく。当然、その塊は膜厚が大きくなり、金色から青色へと変化し、その後その塊は、重力によって下方の青い領域まで落ちていく。

(5)最後に、「なぜ、双子シャボン玉の片方を破裂させると、破裂したシャボン玉の黒い膜は、残ったシャボン玉に転写するのか」も「結晶化」から、結論を出した。

結論5. 結晶化である黒い膜は、その母体であるシャボン玉が破裂しても、その形を短時間だけ維持する。したがって、残ったシャボン玉の表面に落下し、その後、張り付く。

9. 研究のまとめ

今回、私たちはシャボン玉の模様の揺らぎを考えるために、シャボン玉の黒い斑点と黒い膜に着目し、それらを中心に研究を進めた。初期仮説は「黒い斑点と黒い膜は微小な気泡または微小な油滴が集まったものである」というものであった。しかし、立花の本の内容を理解しながら、これまで述べた実験とその観察、それと慶応大学有機物質化学研究室の研究結果などをヒントに考察を進めた。その結果、私たちは、初期仮説の微小な気泡の方を棄却し、微小な油滴である方を支持することにし、「結晶化」をキーワードに、私たちの考えを、5つの結論にまとめることができた。しかし、これらの5つの結論も、私たち自身、まだ真に正しいと言い切れるまで至っていないくて、さらに別な観点から研究を進め、これらの結論を真に納得できるものにしたいと考えている。

参考文献

[1] 立花太郎, シャボン玉ーその黒い膜の秘密ー, 自然選書, 昭和 50 年 11 月発行

[2] Tomoya Kojima, Hiroyuki Kitahata, Kouichi Asakura, and Taisuke Banno , Photoinduced collective motion of oil droplets and concurrent pattern formation in surfactant solution, Cell Reports Physical Science, Volume 4, Issue 1, 18 January 2023