

## ネオン原子の高リユードベリ状態のシュタルク構造

天崎 文晶\*・松田 良信\*\*  
藤山 寛\*\*Stark Structure of the High Rydberg States  
of Neon Atom

by

Fumiaki AMAZAKI\*, Yoshinobu MATSUDA\*\*,  
and Hiroshi FUJIYAMA\*\*

Stark structure of the high Rydberg states of neon atom is calculated theoretically by the perturbation method. From the viewpoint of electric field measurement in the cathode fall region of glow discharge plasmas, the use of Rydberg states with medium principal quantum number ( $n \sim 11$ ) is shown to be appropriate.

## 1. まえがき

1つの電子が高い主量子数をもつ軌道に励起された状態にある原子（高リユードベリ原子）は、外部電磁場との相互作用がきわめて大きいため、星間空間の物理的状态を把握するプローブや、同位体分離の際の中間体、赤外線検出センサー、非常に低速の単色電子ビーム源として幅広い応用の可能性を秘めている<sup>1)</sup>。

薄膜形成を目的としたプラズマプロセスに利用されているグロー放電においても、高リユードベリ原子を利用したプラズマ中の高感度電界計測が行われるようになり、グロー放電中の空間反応過程と表面反応との関連についてこれまで以上により詳細な議論が可能となりつつある。

プラズマプロセスに用いられる低圧グロー放電中の電界計測には、レーザーオプトガルバノ法（LOG: Laser Optogalvanic Spectroscopy）<sup>2,3)</sup> やレーザー誘

起蛍光法（LIF: Laser Induced Fluorescence Spectroscopy）<sup>4,5)</sup> が近年盛んに利用されている。LIF法では、エネルギー準位間のシュタルクミキシングにともなう禁制遷移発光の発生を利用する。この方法では蛍光収率が電界測定でのSNを制限するので、上位準位としてはあまり大きな $n$ （主量子数）を利用できない。ただし、適当な $n$ を選ぶことにより高周波に追従した時間分解計測が可能である。一方、LOG法では、高リユードベリ状態の原子を利用することにより、非常に高感度の電界測定が可能である。高リユードベリ原子は、外部電磁界と強く相互作用し、わずかな電界でも容易にシュタルク効果を生じる。また、わずかな外界の刺激で容易に電離する。さらに陰極降下領域での電子増倍作用により、感度が増幅されるので、この高リユードベリ原子をプローブとすれば外部電磁界の情報を含んだLOG信号が感度よく得られる。さらに、

平成4年4月28日受理

\*大学院電気工学専攻（Graduate Student, Department of Electrical Engineering）

\*\*電気情報工学科（Department of Electrical Engineering and Computer Science）

2本のレーザービームを交差させ二段階励起にすることで、ピンポイントの測定が可能となる<sup>6)</sup>。

本論文では、二段階励起 LOG 法を用いて、ネオン (Ne) グロー放電中の電界強度を評価する際に必要となる高リユードベリ Ne 原子のシュタルク構造の具体的な計算方法と計算結果を報告する。

## 2. 摂動法によるシュタルク構造の計算理論

シュタルク効果とは、電界によるエネルギー準位の変化 (分裂やシフト) およびそれにとまうスペクトル線の変化 (分岐やシフト) をいう。幸い、摂動法を用いて多くの原子について 1% 以下の精度でシュタルク構造を計算することが可能である<sup>7)</sup>。すなわち、電界が加わらない場合 (非摂動系) の固有値 (非摂動固有エネルギー) と固有関数 (非摂動波動関数) がわかっているならば、電界が加わった場合 (摂動系) の固有値 (シュタルク効果により変化した固有エネルギー) と固有関数 (シュタルク効果により混合状態におかれた波動関数) を理論的に求めることができる。

電界が加わらない場合のハミルトニアン  $H_0$  を行列で表現すると対角行列になるが、電界が加わった場合のハミルトニアン  $H=H_0+H'$  ( $H'$  は摂動部分のハミルトニアン) には副対角成分が補正項として入ってくる。このハミルトニアン行列を対角化すると、その固有値がシュタルク分裂したエネルギー準位を表し、それぞれの固有値に対応する固有ベクトルがシュタルク分裂した各シュタルク準位の波動関数を表す。

シュタルク構造計算に対する優れた手法が Zimmerman らによって詳細に記述されている<sup>8)</sup>。本研究で用いた手法は彼らの手法を単純化したものである。主な単純化は、動径行列要素の数値積分を行う代わりに補正された水素類似動径行列要素を用いたことである。

### 2.1 非摂動エネルギー

リユードベリ原子は、1つの電子が大きな主量子数  $n$  で特徴づけられる高いエネルギー準位に励起された原子であり、リユードベリ状態の Ne のエネルギーは次の経験公式で与えられる。

$$E_{nl} = -\frac{R_{\text{Ne}}}{(n-\delta_l)^2} \quad (1)$$

ここで  $R_{\text{Ne}} = R / (1 + m_e / M_{\text{Ne}}) = 1.0973436 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  は Ne について補正されたリユードベリ定数、 $R = 1.097373177 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  はリユードベリ定数、 $l$  は角運動量、 $\delta_l$  は  $l$  軌道の量子欠損である<sup>9)</sup>。Ne では  $ns$  と  $np$  単位はそれぞれ 1.3 と 0.83 の大きな量子欠損をもつので、主量子数が異なる状態が零電界でも近く

に存在する。例えば  $n=11d, 11f, 11g, \dots, 11n$  のリユードベリ準位の近くには、 $n=12s, 12p$  が存在する。Ne のような軽くない原子のシュタルク図の計算では、このように異なった主量子数をもつ状態を計算に含める必要があるので、実効主量子数  $\nu = n - \delta_l$  を用いて次のように統一的に表現する方が便利である。

$$E_{nl} = -\frac{R_{\text{Ne}}}{\nu^2} \quad (2)$$

ハミルトニアン行列の基底集合は非摂動ハミルトニアン固有関数で構成される。対角行列要素は(2)式で与えられる各準位の非摂動エネルギーである。

### 2.2 摂動エネルギー

摂動エネルギーは  $(n-m) \times (n-m)$  のハミルトニアン行列を対角化することにより計算される。ここで、 $m$  は電界方向を  $z$  軸としたときの磁気量子数である。ハミルトニアンの非対角行列要素は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \langle \nu l m | eE \cdot r | \nu' l' m' \rangle \\ = eE \langle \nu l | r | \nu' l' \rangle \langle l m | \cos \theta | l' m' \rangle \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 $e$  は素電荷、 $E$  は電界、 $\theta$  は電界方向を  $z$  軸としたときの  $z$  軸からの傾き角である。

動径方向の積分は、Edmonds らによって報告されている数値表を用いて、

$$\begin{aligned} \langle \nu l | r | \nu' l' \rangle = \left\{ a_0 \frac{3}{2} \nu^2 \sqrt{1 - (l_c / \nu_c)^2} \right. \\ \left. \sum_{p=0}^3 r^p g_p(s) \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

で与えられる<sup>10)</sup>。ここで、 $a_0$  はボーア半径、 $\nu_c = 2 / (1/\nu + 1/\nu')$ 、 $l_c = \max(l, l')$ 、 $\gamma = \Delta l (l_c / \nu_c)$ 、 $\Delta l = l' - l$ 、 $s = \nu - \nu'$  である。

角度方向の積分は、

$$\begin{aligned} \langle l m | \cos \theta | l' m' \rangle \\ = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi Y_l^{m*}(\theta, \phi) \cos \theta Y_{l'}^m(\theta, \phi) \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad (5)$$

で与えられる。ここで  $Y_l^m(\theta, \phi)$  は球面調和関数である。 $Y_l^m(\theta, \phi)$  の規格化直交性を用いて計算を行うと、

$$\begin{aligned} \langle l m | \cos \theta | l' m' \rangle \\ = \langle l m | \cos \theta | l' m \rangle \\ = \begin{cases} \sqrt{\frac{(l+1+m)(l+1-m)}{(2l+1)(2l+3)}} \\ \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}} \end{cases} \end{aligned} \quad (6)$$

となる。

また、 $l_c = \max(l, l')$  を使うと、(6)式は、

$$\langle lm | \cos\theta | l'm \rangle = \sqrt{\frac{(l_c^2 - m^2)}{(2l_c + 1)(2l_c - 1)}} \quad (7)$$

と表せる。(7)式が値をもつのは、 $\Delta l = l' - l = \pm 1$  のときのみである。

結局、以上の(4)式と(7)式を(3)式に代入して、ハミルトニアン $\hat{H}$ の非対角行列要素は、

$$\begin{aligned} & \langle \nu l m | eE \cdot r | \nu' l' m' \rangle \\ &= -eE \left\{ \frac{3}{2} a_0 \nu_c^2 \sqrt{\frac{(l_c^2 - m^2) [1 - (l_c/\nu_c)^2]}{(2l_c + 1)(2l_c - 1)}} \right\} \\ & \times \sum_{p=0}^3 \gamma^p g_p(s) \end{aligned} \quad (8)$$

で与えられる。非対角行列要素は  $l$  が 1 異なる状態間でのみ存在し、ハミルトニアン行列は実対称三重対角行列になる。

### 2.3 シュタルク分裂線の相対強度

シュタルクスペクトルにおける各分裂線の相対強度は、下準位からの双極子遷移の遷移確率で評価できる。電場零での高リユードベリ状態の波動関数を  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$  とし、電場により摂動を受けた後の波動関数を  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$  とすると、 $\Psi_i$  は  $\phi_j$  を用いて、

$$\Psi_i = \sum_j C_{ij} \phi_j \quad (9)$$

と表せる。

シュタルク効果の小さい下準位からの双極子遷移を考える。下準位は電場の影響を受けず、その波動関数 ( $\chi$  で表す) は変化しないとし、電場零での双極子遷移は  $\chi \rightarrow \phi_3$  のみが許容遷移であるとする、摂動を受けた準位  $i$  への遷移確立  $A_i$  は、

$$A_i = \left| \int \Psi_i^* \mu \chi d\tau \right|^2 = C_{3i}^2 \left| \int \phi_3^* \mu \chi d\tau \right|^2 \quad (10)$$

で与えられる。ここで、 $\left| \int \phi_3^* \mu \chi d\tau \right|^2$  は電場零における  $\chi \rightarrow \phi_3$  の双極子遷移確率、 $\mu$  は双極子モーメントである。したがって電場内での各準位の遷移相対強度はその固有ベクトルの  $\chi$  に対応する係数の 2 乗に比例する。

### 3. 数値計算

電界が加わった場合のハミルトニアン  $\hat{H}$  行列は、動径方向積分の数値表と量子欠損データと(2)式および(8)式を用いて作成できる。この章では、主量子数  $n=11$ 、磁気量子数  $m=0$  の高リユードベリ Ne 原子のシュタルク構造の具体的な計算手順を示す。

まず対角化成分を求める。量子欠損データと(2)式より、 $11s \sim 11n$ 、 $12s$ 、 $12p$  準位のエネルギー準位を求めると、

$$E_{11s} = -1166.270 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{11p} = -1060.964 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{11d} = -909.871 \text{ cm}^{-1} \quad (11)$$

$$E_{11f \sim 11n} = -906.896 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{12s} = -958.462 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{12p} = -879.500 \text{ cm}^{-1}$$

となる。 $11s$ 、 $11p$  レベルは  $11f \sim 11n$  の縮退準位よりもかなり離れていて、 $12s$ 、 $12p$  準位がむしろ  $11f \sim 11n$  準位の近くに存在する。そこで、計算には  $12s, 12p, 11d, 11f, \dots, 11n$  から成る基底集合を用いた。ハミルトニアン行列 ( $11 \times 11$  行列) の対角要素は(11)式のものである。

つぎに、副対角化成分を求める。 $12s$  と  $12p$  間の行列要素  $E_{12s,12p}$  の計算は以下の通りである。 $12s$  と  $12p$  準位に関するパラメータは、

$$l = 0, \nu = 10.7,$$

$$l' = 1, \nu' = 11.17,$$

$$\Delta l = 1, l_c = 1,$$

$$\nu_c = 10.9299497, \gamma = 0.091491729,$$

$$s = -0.47$$

で与えられるから、動径方向積分の数値表を用いて、(8)式を計算すると、 $12s$  と  $12p$  間の行列要素  $E_{12s,12p}$  は、 $E_{12s,12p} = 81.893 \cdot eEa_0$  [J] となる。単位系を  $E_{12s,12p}$  [cm $^{-1}$ ]、 $E$  [V/cm] で表すと、

$$\begin{aligned} E_{12s,12p} [\text{cm}^{-1}] &= 81.893 \times \frac{e[C]E[\text{V/cm}]a_0 [\text{cm}]}{hc[\text{J} \cdot \text{cm}]} \\ &= 81.893 \times 4.268 \times 10^{-5} E[\text{V/cm}] \\ &= 3.495 \times 10^{-3} E[\text{V/cm}] \end{aligned} \quad (12)$$

ここで、 $ea_0/hc = 4.268 \times 10^{-5}$  [C/J] である。

以下同様に、 $12p$  と  $11d$ 、 $11d$  と  $11f, \dots, 11m$  と  $11n$  に対応する副対角行列要素が求められる。

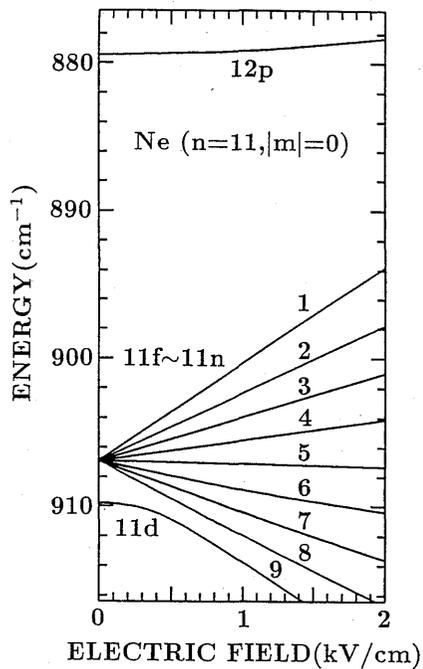
### 4. 計算結果

グロー放電中の電界計測に利用する観点から、主量子数については  $n=9, 11, 15$  の 3 通り、磁気量子数については  $|m| = 0, 1, 2$  の 3 通りに関して計算を行った。

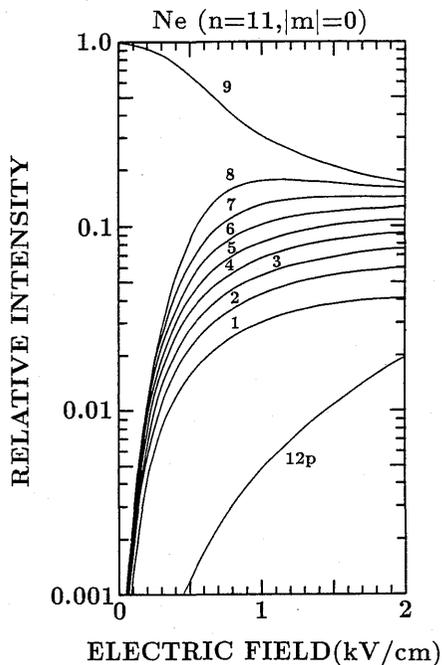
#### 4.1 $m$ の違いによる変化 ( $n=11$ )

高リユードベリ原子の生成にはレーザー光を利用するが、レーザー光の偏光方向と電界の方向により、作られる磁気量子数  $m$  が異なる。 $\Delta m = 0$  は、励起光源であるレーザーの偏光方向と電界の向きが平行な場合で、 $\Delta m = \pm 1$  は、それらが互いに垂直な場合である。

二段階励起では 2 本のレーザー光を使用するので、レーザーの偏光方向に依っては  $\Delta m = 2$  の遷移も可能である。主量子数が  $n=11$  で、磁気量子数が  $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$  についてのシュタルク分裂したエネルギー

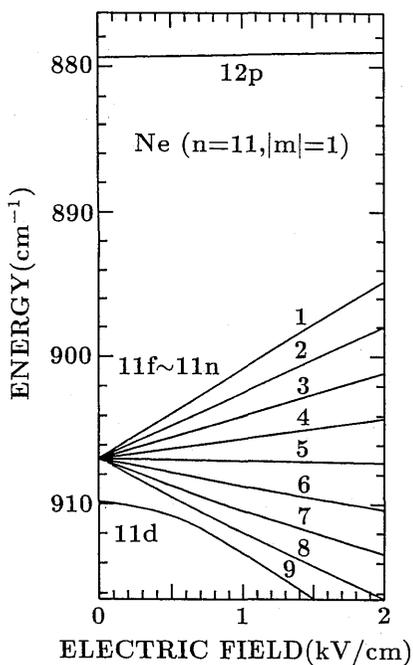


(a)

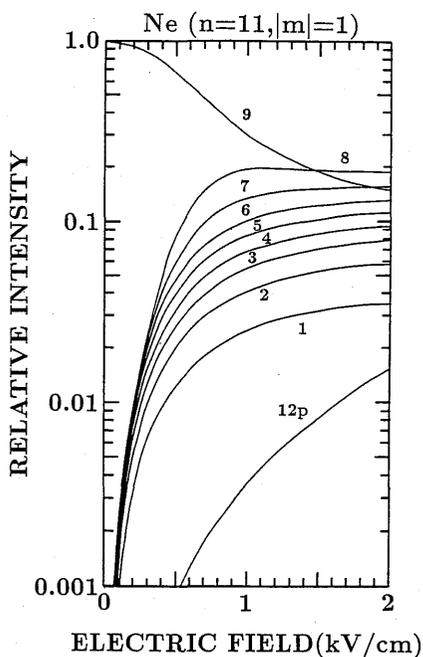


(b)

Fig. 1 (a) Theoretical Stark map for the  $n=11, |m|=0$  levels of Ne as a function of electric field. (b) Theoretical intensities of Stark components as a function of electric field.



(a)



(b)

Fig. 2 (a) Theoretical Stark map for the  $n=11, |m|=1$  levels of Ne as a function of electric field. (b) Theoretical intensities of Stark components as a function of electric field.

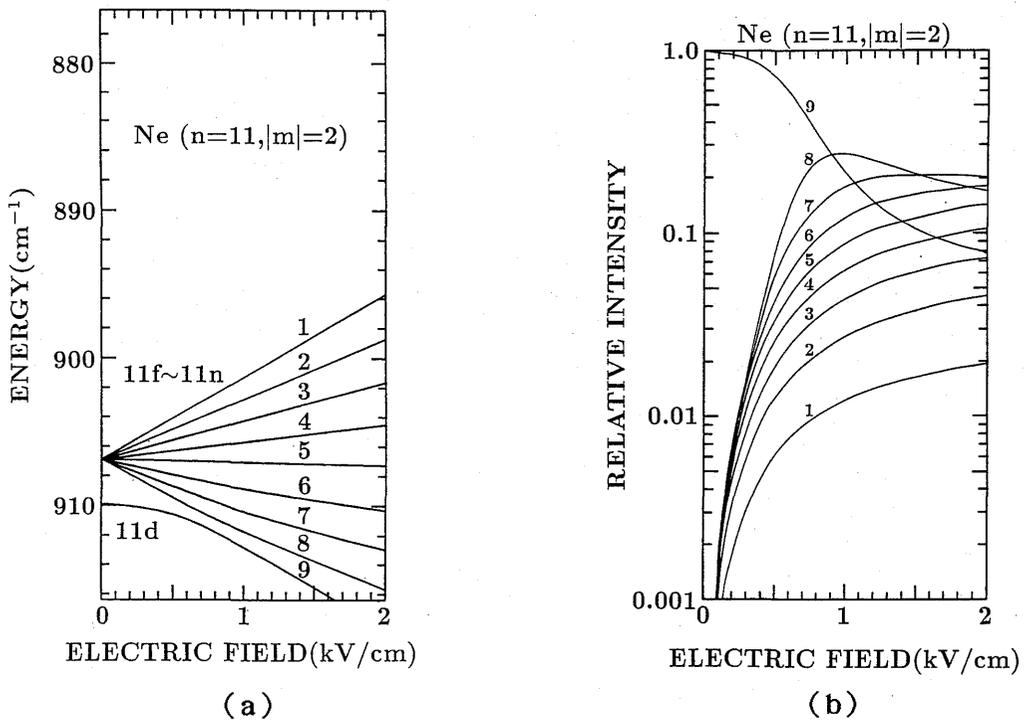


Fig. 3 (a) Theoretical Stark map for the  $n=11$ ,  $|m|=2$  levels of Ne as a function of electric field. (b) Theoretical intensities of Stark components as a function of electric field.

準位(a)とそれらシュタルク分裂線の相対強度(b)の電界に対する理論計算結果を図1, 図2, 図3に示す。

図1(a)は、イオン芯  $2p^5$  ( $^2P_{1/2}$ ) をもつ Ne の  $n=11$ ,  $m=0$  の理論的シュタルク構造の計算結果である。図には  $11d, 11f, \dots, 11n$  に対応する9本の成分が現れている。 $12s, 12p$  準位は大きな量子欠損をもち、非摂動エネルギーがそれぞれ  $958.462\text{cm}^{-1}$  と  $879.500\text{cm}^{-1}$  なので、この図には描かれていない。これらの  $12s, 12p$  準位は図に示された電界では他の  $n=11$  準位とは強く混合しない。図には  $2\text{kV/cm}$  までの電界についてのみ示したが、 $3\text{kV/cm}$  までは1次のシュタルク効果を示すことを確認している。

図1(b)は、それぞれのシュタルク成分の予想される  $2p^5$  ( $^2p_{1/2}$ )  $3p$  準位からの相対強度を電界の関数としてプロットしたものである。電界がないときは、 $2p^5$  ( $^2p_{1/2}$ )  $3p \rightarrow 2p^5$  ( $^2p_{1/2}$ )  $11d$  の遷移のみが観測される。電界の効果により、 $11d$  状態のある割合が  $11f, 11g, \dots, 11n, 12s, 12p$  状態に混合されていく様子がわかる。この割合はシュタルク分裂線のその成分への遷移に対する相対線強度である。図1(a)で番号を

つけられた各シュタルク成分の相対線強度が、図1(b)中にプロットされている。電界の増加とともに、線強度が  $11d$  から他のシュタルク成分に分配されていく様子がわかる。

以上の  $m=0$  の状態は、2本のレーザーの偏光をともに電界方向と平行にすることで得られる。電界ベクトルに対し、いずれか一方のレーザーの偏光を平行に、他方のレーザーの偏光を垂直にすると、 $|m|=1$  の状態が生成される。電界ベクトルに対し両方のレーザーの偏光を垂直にすると、 $|m|=0$  と  $2$  の状態が同時に生成される。 $|m|=1, 2$  に対するシュタルク図の理論計算結果(図2, 図3)から、 $|m|$  が大きくなるほど、シュタルク分裂の程度が小さくなり、 $11d$  から他の  $n=11$  準位への相対強度の移行がより小さな電界側に移っていく様子がわかる。

$2\text{kV/cm}$  でのシュタルク分裂の差は、 $|m|=0$  と  $|m|=1$  で最大  $0.4\text{cm}^{-1}$  であり、 $|m|=0$  と  $|m|=2$  では最大  $1\text{cm}^{-1}$  に達する。レーザーの偏光方向によってはこれら  $|m|=0, 1, 2$  の混合状態が生じ、シュタルク分裂線の同定と電界の評価が困難に

なると考えられるので、電界をより簡単に評価するには  $|m| = 0$  の配置で行うのが望ましいと考えられる。

なお、図2の  $|m| = 1$  の場合は、12s状態は存在しないので、計算では  $10 \times 10$  のハミルトニアン行列を対角化して求めている。同様に、図3の  $|m| = 2$  の場合は、12s, 12p レベルが存在せず、  $9 \times 9$  の行列にして対角化したものである。

#### 4.2 主量子数 $n$ の違いによる変化 ( $|m| = 0$ )

磁気量子数を  $m = 0$  に固定し、主量子数が  $n = 9$  と15の場合について求めたシュタルク分裂したエネルギー準位と相対強度の理論計算結果を、図4と図5に示す。

図4(a)の  $n = 9$  のシュタルク分裂の図をみると、この場合は電界に対するシュタルク分裂が、  $n = 11$  のときより小さいことがわかる。図4(a)より、電界  $1.5 \text{ kV/cm}$  のとき分裂間隔は約  $2 \text{ cm}^{-1}$  であり、図4(b)より、  $1 \text{ kV/cm}$  以下では各シュタルク分裂線の相対強度比が最大で2桁近くも異なることがわかる。したがって、数  $\text{kV/cm}$  以上の高電界での測定に適すると考えられる。

図5は、イオン芯  $2p^5(^2P_{1/2})$  をもつ Ne の  $n = 15$ ,  $m = 0$  のシュタルク分裂の理論計算結果とそれぞれのシュタルク成分の予想される相対強度を電界の関数としてプロットしたものである。この計算では  $15d$ ,  $15f$ ,  $15g$ , ...,  $16s$ ,  $16p$  から成る基底集合を用いた。図5(a)には  $15d$ ,  $15f$ ,  $15g$ , ... に対応する13本の線形シュタルク成分に加えて  $16s$ ,  $16p$  の2本が現れている。  $16s$ ,  $16p$  準位が図に示された電界で他の  $n = 15$  準位と強く混合している様子がわかる。この混合の結果、電界に対する  $15f$ ,  $15g$ , ...,  $16s$ ,  $16p$  状態の相対強度の変化は図1(b)と比べて複雑なふるまいを示している。図5(a)を図5(b)と比較してよく見ると、シュタルク分裂成分のエネルギーが  $16s$  または  $16p$  の非摂動エネルギーと一致するような電界では、強い混合によりその  $n = 15$  のシュタルク成分の相対強度が急激に減少し、  $16s$  または  $16p$  の相対強度が強められていることがわかる。例えば1と番号を付けた成分は  $1 \text{ kV/cm}$  付近で  $16p$  の非摂動エネルギーと交差し、このときこの成分の相対強度は非常に低下する。電界がさらに大きくなり混合状態が解消されると、成分1の相対強度は再生している。図5から完全な線形シュタルク効果が生じている範囲は  $1 \text{ kV/cm}$  以下の電界強度で

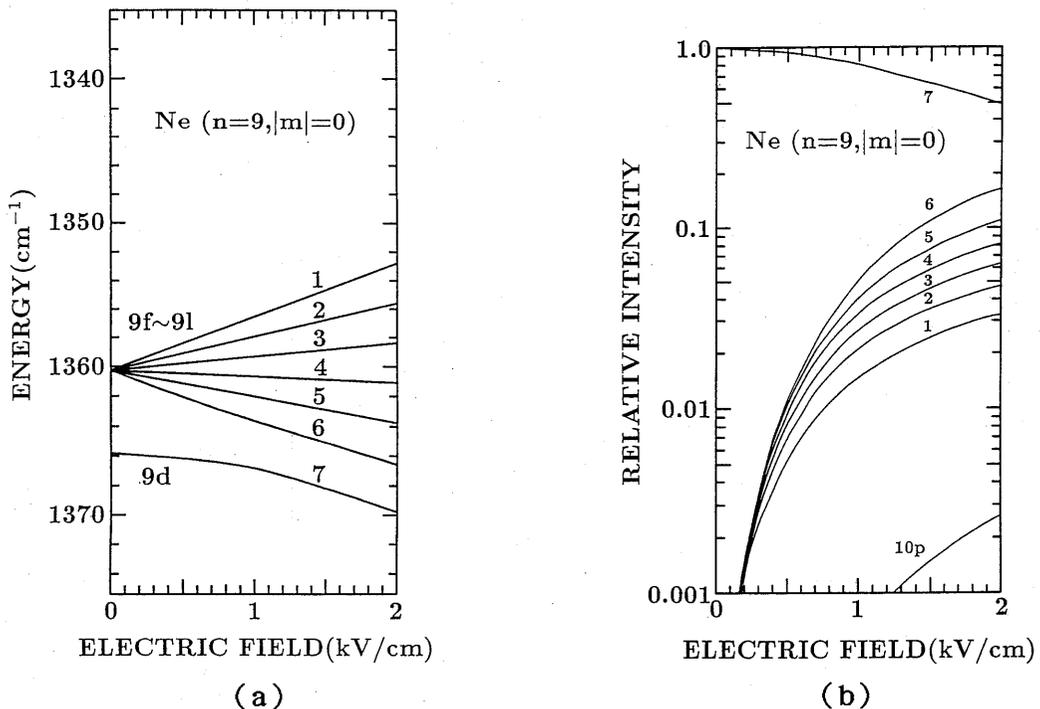


Fig. 4 (a)Theoretical Stark map for the  $n = 9$ ,  $m = 0$  levels of Ne as a function of electric field. (b)Theoretical intensities of Stark components as a function of electric field.

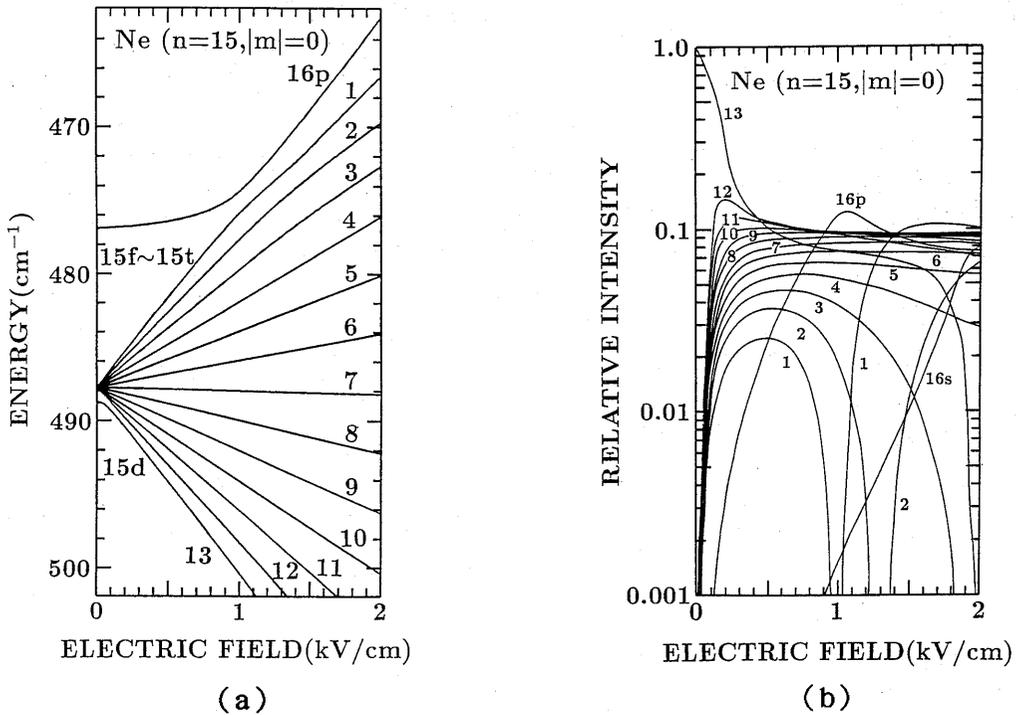


Fig.5 (a)Theoretical Stark map for the  $n=15$ ,  $m=0$  levels of Ne as a function of electric field. (b)Theoretical intensities of Stark components as a function of electric field.

ある。 $n=15$ のシュタルク分裂は明らかに  $n=11$ のそれより大きいので、 $n=15$ のリュードベリ準位の利用は、より小さな電界計測に適する。しかし、グロー放電中の陰極降下領域の電界計測に必要なダイナミックレンジの観点からは、 $n\sim 11$ の高リュードベリ状態の利用が望ましいと考えられる。

## 5. 結 論

Ne のリュードベリ状態のシュタルク分裂を摂動論を用いて計算し、電界をパラメータとしてシュタルク分裂の様子を調べた結果、つぎのことがわかった。

- 1) 磁気量子数  $m$  が小さいほど、低電界においてシュタルク分裂しやすく、各シュタルク分裂線への相対遷移強度の分配もより低電界で始まる。
- 2) 主量子数  $n$  が大きいほど、低電界において容易にシュタルク分裂が生じ、相対強度の分配がより低電界で始まる。ただし、 $n=15$ にもなると主量子数の異なる他の準位とのミキシングが生じ易いため、数  $\text{kV/cm}$ 以上の電界では、線形シュタルク効果からずれる。また、 $n=9$ の場合は、シュタルク効果が相対的に小さくなるので、低電界(1

$\text{kV/cm}$ 以下)では電界計測は困難で、シュタルク効果は小さいが、高電界(数  $\text{kV/cm}$ 以上)での電界測定に十分利用できる。

- 3) 以上より、グロー放電中の特に陰極降下領域の電界測定には、ダイナミックレンジの観点から  $n\sim 11$ が最も適する。

## 謝 辞

シュタルク分裂計算に関して貴重なご助言をいただいた熊本大学助手山形氏に感謝いたします。また、本研究に参加された電気情報工科学卒論生、池田正史氏に感謝します。シュタルク分裂計算には本学総合情報処理センターの科学数値計算サブルーチンを使用した。本研究の一部は、文部省科学研究費(奨励研究A)と御器谷科学技術財団の補助を得て行われた。

## 参 考 文 献

- 1) 松澤通生, 日本物理学会誌 Vol.41, No.5 (1986) 402.
- 2) B. N. Ganguly, J. R. Shoemaker, B. L. Preppernau and A. Garscadden, J. Appl. Phys., Vol.

- 61 (1987) 2778.
- 3) E. A. Den Hartog, D. A. Doughty, and J. E. Lawler, Phys. Rev. A, Vol.38 (1988) 2471.
- 4) J. Derouard and N. Sadeghi, Opt. Commun., Vol. 57 (1986) 239.
- 5) C. A. Moore, G. P. Davis, and R. A. Gottsho, Phys. Rev. Lett., Vol.52 (1984) 538.
- 6) D. K. Doughty, S. Salih and J. E. Lawlar, Physics Letters, Vol.103A (1984) 41.
- 7) メシア, 「量子力学 2」(小出昭一郎, 田村二郎訳) 東京図書 (1987).
- 8) M. L. Zimmerman, M. G. Littman, M. M. Kash, and D. Kleppner, Phys. Rev. A, Vol.20 (1979) 2251.
- 9) C. E. Moore, Atomic Energy Levels, NSRDS-NBS 35 (U. S. GPO, Washington, D. C., 1971).
- 10) A. R. Edmonds, J. Picart, N. Tran Minh and R. Pullen, J. Appl. Phys. B, Vol.12 (1979) 2781.