

§ 18 プランク分布式とアインシュタイン係数

エネルギー分布に対する Boltzmann 分布式と空洞輻射の Planck 分布式に基づき, Einstein(1916,1917)は前期量子論の段階から遷移確率について議論している. 物質と輻射が熱力学平衡にあれば, 光の吸収と光の放出は同じ確率で生じており, その為には, 光の誘導放出と自然放出が区別されるべきであることを指摘した. Einstein(1916,1917)が述べた遷移確率は, 前節での誘導放出(吸収)の遷移確率と自発放出の全遷移確率に結びつく.

18-1) Planck による空洞輻射の理論式

Planck 分布式は § 15-(6-5)の(86)として掲げたが, 導出過程を省いているので, ここで詳しく説明する. 光子の状態密度については § 17-6 で議論したので, ここでの § 17-6)-(53-3)から再度考える.

$$\begin{aligned}\rho(\varepsilon_k)d\varepsilon_k &= \frac{V}{(2\pi\hbar c)^3} \cdot (\varepsilon_k)^2 d\varepsilon_k \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar c)^3} \cdot (\hbar\omega_k)^2 d(\hbar\omega_k) = \frac{V}{(2\pi c)^3} \cdot (\omega_k)^2 d\omega_k \quad \text{§ 17-6)-(53-3)}\end{aligned}$$

$\rho(\varepsilon_k)d\varepsilon_k$ は, 単位立体角で考えた時, エネルギーが $\hbar\omega_k \sim (\hbar\omega_k + d\hbar\omega_k) = \varepsilon_k \sim (\varepsilon_k + d\varepsilon_k)$ の範囲に入る (原理的には区別できる) 光子の**状態数**である. 従って, $\rho(\varepsilon_k)$ 自体は「**単位立体角当たり, 単位エネルギー区間当たりの状態数**」を意味する.

ここでは体積 $V=L^3$ の空洞を考え, 空洞を満たす輻射は空洞の壁物質と温度 T で熱平衡にあるとする. この空洞輻射の光(電磁波)は一様・等方的で全体では偏光していないとできる. 従って, 空洞を満たす光子は, 二つの偏光方向を区別せず, かつ, $(\mathbf{k}, \sigma) \equiv \mathbf{k}$ がどのような方向でも良い(全立体角 $= 4\pi$)とする. その為, § 17-6)-(53-3)の両辺に**因子 $2 \times 4\pi$ を掛けた光子の状態数**を考える. また, エネルギーの範囲 $\hbar\omega_k \sim (\hbar\omega_k + d\hbar\omega_k)$ を角振動数の範囲 $\omega_k \sim (\omega_k + d\omega_k)$ に直すと, § 17-6)-(53-3)は,

$$dN(\omega) = 2 \times 4\pi \times \frac{V}{(2\pi c)^3} \cdot (\omega_k)^2 d\omega_k = \frac{V}{\pi^2 c^3} \cdot (\omega_k)^2 d\omega_k \quad (1)$$

となる. $dN(\omega)$ は, 「角振動数が $\omega_k \sim (\omega_k + d\omega_k)$ の範囲に入る全ての種類(偏光状態も識別した時の)光子の数 = 状態数」を意味する. 別の表現をすれば, この状態数は, 「体積 V の空洞を満たす電磁波のうち, 角振動数が $\omega_k \sim (\omega_k + d\omega_k)$ の範

囲に入る電磁波の全自由度」とも言える。(1)の両辺を体積 V で割ると,

$$dn(\omega) = (1/V)dN(\omega) = \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot d\omega \quad (2)$$

となる。ただし、 ω_k の \mathbf{k} はもはや不要なので省略した。この $dn(\omega)$ は、「角振動数が $\omega \sim (\omega + d\omega)$ の範囲に入る単位体積当たりの全ての種類の光子の数 = 空洞内での光子数の密度」である。

そこで、振動子としての光子一個当たりの平均エネルギーを $\bar{\varepsilon}$ とすると、これに(2)に掛けて、 ω で積分すれば、その結果は単位体積当たりの空洞輻射エネルギーとなるはずである。

$$E/V = \int_{\omega=0}^{\infty} \bar{\varepsilon} \cdot dn(\omega) = \int_{\omega=0}^{\infty} \bar{\varepsilon} \cdot \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot d\omega \quad (3)$$

この単位体積当たりの輻射エネルギーには電磁気学的表現が与えられるが (§ 14-5), このエネルギー密度が絶対温度の 4 乗に比例することは理論と実験から知られている (Stefan-Boltzmann 則)。

一方、(3)の被積分関数 $\bar{\varepsilon} \cdot \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3}$ の方は,

$$\rho(\omega, T) = \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot \bar{\varepsilon}(\omega, T) \quad (4)$$

と、光 (電磁波) の角振動数と空洞の絶対温度だけで決まることが Kirchhoff (1860)により示され、その後の実験データからも確認された (Kirchhoff の定理)。

このような理由から $\bar{\varepsilon}$ を $\bar{\varepsilon}(\omega, T)$ と表記した。(4)の $\rho(\omega, T)$ は「単位体積当たり、単位角振動数区間当たりの空洞輻射エネルギー」を意味する。単に、「**空洞輻射のエネルギー密度**」とも呼ばれる。 $\rho(\omega, T)$ は「体積と角振動数についての 2 重の意味でのエネルギー密度」であるが、「エネルギー密度」の用語ではこのことが伝わりにくいので、「エネルギー密度」の使用には注意を要する。また、これまでに度々登場した $\rho(\varepsilon_k)$ と $\rho(\omega, T)$ を混同してはいけない。 $\rho(\varepsilon_k)$ は「**単位立体角当たり、単位エネルギー区間当たりの状態数**」を意味する。

(4)の $\rho(\omega, T)$ を角振動数 ω ではなく振動数 ν で表現する場合は,

$$\rho(\omega, T)d\omega = \bar{\varepsilon}(\omega, T) \cdot \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} d\omega = u(\nu, T)d\nu$$

と置き、 $\omega = 2\pi\nu$ を代入すれば良い。角振動数 ω と振動数 ν のそれぞれで積分した結果 (単位体積当たりのエネルギー) が同一であることに基づく等号だから、

$\rho(\omega, T)d\omega = u(\nu, T)d\nu$ と、必ず $d\omega, d\nu$ を伴う形で等式を設定することに注意.

$$u(\nu, T)d\nu = \bar{\epsilon}(\nu, T) \cdot \frac{(2\pi\nu)^2}{\pi^2 c^3} d(2\pi\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \bar{\epsilon}(\nu, T)d\nu$$

となる. 従って, $u(\nu, T)$ 自体は,

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \bar{\epsilon}(\nu, T) \quad (5)$$

となり, 「単位体積当たり, 単位振動数区間当たりの空洞輻射エネルギー」を意味する. (4)と(5)どちらを使っても良い. ここでは主に(4)を使うが, 伝統的には(5)が使われることが多い.

Kirchhoff の定理と Stefan-Boltzmann 則をふまえて, Wien は「空洞の断熱変化」の考察から,

$$u(\nu, T) \propto \nu^3 \cdot f(\nu/T) \quad (6-1)$$

であることを示した. また, Wien(1896)は, 空洞に設けた小さな穴から漏れ出る光のスペクトルを測定し, a と b を正定数とする以下の具体的な式

$$u(\nu, T) = b \cdot \nu^3 \cdot \exp(-a \cdot \nu/T) \quad (6-2)$$

を提案した. この **Wien の式** は, 高い振動数領域では実験データを再現するが, 低振動数領域では必ずしもそうではない. しかし, (6-2)には $\exp(-a \cdot \nu/T)$ があるので, 振動数 $\nu=0 \sim \infty$ で積分しても, 空洞のエネルギー密度が発散することはない.

一方, (4)式での $\bar{\epsilon}(\omega, T)$ は, 振動子としての光子一個当たりの平均エネルギーである. 統計力学の**エネルギー等分配則**によると振動子一個には平均的に $k_B T$ のエネルギーが分配される. ただし, k_B はボルツマン定数, T は絶対温度である. これを(4)に代入すると

$$\rho(\omega, T) = \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot k_B T \quad (6-3)$$

となり, $\rho(\omega, T)$ が決まる (Rayleigh, 1900). (6-3)は **Rayleigh-Jeans の式** と呼ばれる. **Wien の式** とは対照的に, 低角振動数の領域は実験結果と一致するものの, 高角振動数領域では実験値と合致しない. また **Rayleigh-Jeans の式** を角振動数 ω で積分すると, 空洞の輻射エネルギー密度は ∞ に発散してしまう.

このような状況の中, 空洞輻射エネルギー密度を考えてきた **Planck** は, **Wien** の式と **Rayleigh-Jeans** の式を相互に内挿してつなぎ合わせ, 実験データ全体を満足する $\rho(\omega, T)$ を推定した. その「内挿式」の意味を考えた **Planck** は重大な結論

を引き出すことになる：エネルギー等分配則ではなく，調和振動子のエネルギーが角振動数に比例する**離散的な値**，

$$\varepsilon_n = n(\hbar\omega), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

で与えられると仮定すれば，その「内挿式」が得られることを発見したのである．1900年10月のことであった． $(\hbar\omega)$ は角振動数が ω である時の「単位となるエネルギー」で，振動子のエネルギーはこの整数倍で与えられると考えれば良い． $\hbar = h/2\pi$ であり， h はこの時に Planck が見出した定数（Planck 定数）で，「エネルギー・時間」の次元を持つ．

そして，Boltzmann 分布式を受け入れ， ε_n のエネルギー状態の存在確率 $p(\varepsilon_n)$ を，

$$p(\varepsilon_n) = \frac{e^{-\varepsilon_n/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/k_B T}} \quad (8)$$

と考える． $\sum_n p(\varepsilon_n) = 1$ となることに注意して，一個の調和振動子の平均エネルギーは，各振動子のエネルギー値 ε_n に $p(\varepsilon_n)$ を掛けたものの総和（期待値）として与えられる．

$$\bar{\varepsilon}(\omega, T) = \sum_{n=0}^{\infty} p(\varepsilon_n) \cdot \varepsilon_n = (1/\sum_n e^{-\varepsilon_n/k_B T}) \cdot \sum_n (\varepsilon_n) e^{-\varepsilon_n/k_B T} \quad (9)$$

(9)の分母の和は統計力学の分配関数 Z であり，通常以下のように記す．

$$Z \equiv \sum_n e^{-\varepsilon_n/k_B T} = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}, \quad \beta = 1/k_B T \quad (10)$$

これを使うと，(9)は

$$\bar{\varepsilon}(\omega, T) = (1/Z) \cdot \sum_n (\varepsilon_n) e^{-\beta\varepsilon_n} = -\frac{d}{d\beta} \ln Z \quad (11)$$

となる．(11)の β での微分を実行することで，この等号の成立を以下のように確認出来る．

$$-\frac{d}{d\beta} \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -\frac{1}{Z} \sum_n (-\varepsilon_n) e^{-\beta\varepsilon_n} = \frac{1}{Z} \sum_n (\varepsilon_n) e^{-\beta\varepsilon_n}$$

一方，分配関数 Z の方は，公比が $e^{(-\beta \cdot \hbar\omega)}$ の等比級数であることに注意して，

$$Z = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} = \sum_n e^{-(\beta \cdot \hbar\omega)n} = 1 + e^{(-\beta \cdot \hbar\omega)} + e^{2(-\beta \cdot \hbar\omega)} + e^{3(-\beta \cdot \hbar\omega)} + \dots = \frac{1}{1 - e^{(-\beta \cdot \hbar\omega)}} \quad (12)$$

となる．これを(11)の右辺に代入して，

$$\bar{\varepsilon}(\omega, T) = -\frac{d}{d\beta} \ln Z = \frac{d}{d\beta} [\ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})] = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (13)$$

となる。従って、(4)の「単位体積当たり、単位角振動数区間当たりの空洞輻射エネルギー」は、

$$\rho(\omega, T) = \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (14)$$

であり、これが空洞輻射の **Planck 分布式** である。量子論の始まりを告げる式となった。

$\hbar\omega/k_B T \ll 1$ の場合は、 $e^{\hbar\omega/k_B T} \approx 1 + (\hbar\omega/k_B T) + \dots$ と展開して、

$$\rho(\omega, T) = \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \rightarrow \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot k_B T$$

となり、(6-3)の **Rayleigh-Jeans の式** に一致する。一方、 $\hbar\omega/k_B T \gg 1$ の場合は、 $e^{\hbar\omega/k_B T} \gg 1$ となるので、Planck 分布式は

$$\rho(\omega, T) = \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \rightarrow \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T}} = \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot \hbar\omega \cdot e^{-\hbar\omega/k_B T} \quad (15)$$

と近似できる。これは、 $\omega = 2\pi\nu$, $\hbar\omega = h\nu$, $\rho(\omega, T)d\omega = u(\nu, T)d\nu$ を用いて振動数によるエネルギー密度に換算すると、**Wien の式**(6-2)に対応する。

同様の変換により、(5)の振動数による表現を使うと、Planck 分布式自体は、

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (16)$$

となり、「単位体積当たり、単位振動数区間当たりの空洞輻射エネルギー」を与える。§ 15-(6-5)で(86)として掲げた式である。この Planck 分布式(16)又は(14)には、Planck 定数 (h, \hbar)、Boltzmann 定数 (k_B)、光速度 (c) の三つ定数が現れる。これらは、それぞれ、量子論、熱力学、電磁気学を象徴する定数である。この三分野の交差点に空洞輻射のエネルギー密度問題があることを示す。

18-2) アインシュタイン係数

§ 17 では、光子の吸収や光子の放出の確率を量子論的計算式から議論した。しかし、そのような確率の直接的計算式がなくても、空洞輻射のプランク分布式とエネルギーに関するボルツマン分布に依拠して、光子の吸収・放出の確率についての議論ができる。Einstein(1916, 1917)はこの種の遷移確率論を早い段階（前期量子論の段階）で提起した。その考え方の概略を図 18-1 に示す。

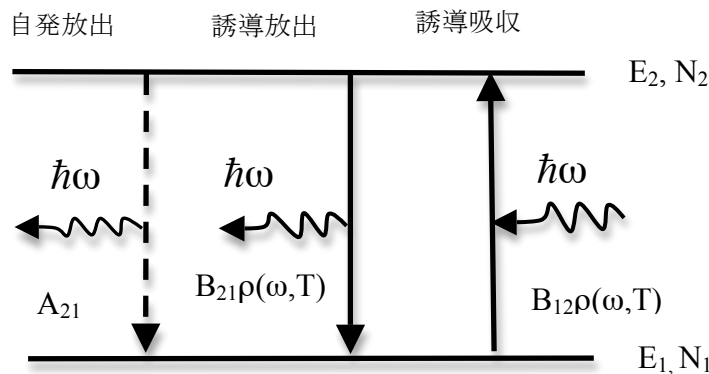


図 18-1. 原子が高エネルギー状態 E_2 から低エネルギー状態 E_1 へ遷移することで、 $\hbar\omega = E_2 - E_1$ の光子が周囲に放出される（自発放出と誘導放出）。原子が $\hbar\omega$ の光子を吸収して、低エネルギー状態 E_1 から高エネルギー状態 E_2 へ遷移する（誘導吸収）。 N_1 と N_2 は状態 E_1 と状態 E_2 の原子数。単位時間当たり一原子当たりの自発放出の確率が A_{21} 。一方、単位時間当たり一原子当たりの誘導放出および誘導吸収が起こる確率は、光子のエネルギー密度 $\rho(\omega, T)$ に比例すると考え、その比例係数を B_{21} （誘導放出）と B_{12} （誘導吸収）とする。 A_{21} 、 B_{21} 、 B_{12} はアインシュタイン係数と呼ばれる。

空洞内壁に存在する原子を考えて、高エネルギー状態 E_2 と低エネルギー状態 E_1 にある個数を、それぞれ、 N_2 と N_1 とする。取りあえずは両状態ともエネルギーの縮退はないとする。この二つの準位間の遷移に伴い吸収・放出される光子のエネルギーは、

$$\hbar\omega = E_2 - E_1 \quad (17)$$

である。高準位 E_2 にある原子一個が、単位時間内に、低準位 E_1 に自発的に遷移して、周囲に $\hbar\omega$ の光子を放出する確率（自発放出の確率）を A_{21} とする。一方、

単位時間内に原子一個当たりの誘導放出又は誘導吸収が起こる確率は、角振動数 ω の光子のエネルギー密度 $\rho(\omega, T)$ 、即ち、「単位体積当たり単位角振動数当たりの角振動数 ω の光子エネルギー」に比例すると考え、その比例係数を B_{21} (誘導放出)と B_{12} (誘導吸収)とする。これらの A_{21} , B_{21} , B_{12} がアインシュタイン係数である。 A_{21} と B_{21} , B_{12} ではその次元が異なることに注意。後で判るように、もし B_{21} (誘導放出)を考えないと、空洞輻射エネルギーに対する Planck 分布式は得られず、代わりに Wien の分布式が得られる。

自発放出，誘導放出，誘導吸収の三つの過程が起こっているとして、高準位 E_2 の原子数 N_2 と低準位 E_1 の原子数 N_1 の時間変化率は、上記の係数を用いて、それぞれ、

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12} \rho(\omega, T) - N_2 A_{21} - N_2 B_{21} \rho(\omega, T) \quad (18)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 B_{12} \rho(\omega, T) + N_2 A_{21} + N_2 B_{21} \rho(\omega, T) \quad (19)$$

となる。しかし、空洞は壁の物質と熱平衡状態にあると考えるので、

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{dN_1}{dt} = 0 \quad (20)$$

でなければならない。これは、(18)と(19)で、

$$N_1 B_{12} \rho(\omega, T) = N_2 A_{21} + N_2 B_{21} \rho(\omega, T) \quad (21)$$

が成立することである。これより $\rho(\omega, T)$ を A_{21} , B_{21} , B_{12} のアインシュタイン係数で表現する式が得られる。

$$\rho(\omega, T) = \frac{N_2 A_{21}}{N_1 B_{12} - N_2 B_{21}} = \frac{A_{21}}{(N_1/N_2) B_{12} - B_{21}} \quad (22)$$

ただし、分母の (N_1/N_2) は、エネルギー状態の縮退はないとしたから、ボルツマン分布より、

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{e^{-E_1/k_B T}}{e^{-E_2/k_B T}} = e^{(E_2-E_1)/k_B T} = e^{\hbar\omega/k_B T} \quad (23)$$

となるので、これを(22)へ代入して、

$$\rho(\omega, T) = \frac{A_{21}}{e^{\hbar\omega/k_B T} B_{12} - B_{21}} = \frac{(A_{21}/B_{21})}{(B_{12}/B_{21}) e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (24)$$

となる。前節 § 18-1-(17)で得た Planck 分布式は、

$$\rho(\omega, T) = \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

であったので、両者を比べて、

$$(A_{21}/B_{21}) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}, \quad (B_{12}/B_{21}) = 1$$

が得られる。アインシュタイン係数の相対的な関係は、

$$A_{21} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \cdot B_{21}, \quad B_{12} = B_{21} \quad (25)$$

となる。

ところで、(18), (19)で誘導放出の項を無視すると、(21)は

$$N_1 B_{12} \rho(\omega, T) = N_2 A_{21}$$

となるので、輻射エネルギー密度は

$$B_{12} \rho(\omega, T) = (N_2/N_1) A_{21} \rightarrow \rho(\omega, T) = \frac{A_{21}}{B_{12}} \cdot e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

と、Wienの式となる。誘導放出の項がない限り Planck 分布式は得られない。自発放出と誘導放出の両方が重要であることを意味する。

光の誘導放出現象を実際に利用するのがレーザー(LASER, Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)の技術で、強力な誘導発光源を作り出すレーザー発振法は20世紀の半ばになって開発された。Stimulated Emissionが Induced emission (誘導放出)に当たる。今日では日常生活で使う電子機器をはじめ多数の応用例がある。20世紀の初めにアインシュタインが述べた誘導放出の重要性は、レーザー技術として今の時代に受け継がれている。

18-3) エネルギー状態に縮退がある場合

最後に、エネルギー状態に縮退があるとした場合について考えておこう。この場合は、 E_i のエネルギー状態の原子数は、前出のボルツマン分布式に E_i のエネルギー状態の縮退度 g_i を掛けたものに比例すると考える。前出の(23)は

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 \cdot e^{-E_1/k_B T}}{g_2 \cdot e^{-E_2/k_B T}} = (g_1/g_2) \cdot e^{(E_2-E_1)/k_B T} = (g_1/g_2) \cdot e^{\hbar\omega/k_B T} \quad (23')$$

と変更される。従って、(22)も次のように変更される：

$$\rho(\omega, T) = \frac{A_{21}}{(g_1/g_2) \cdot e^{\hbar\omega/k_B T} B_{12} - B_{21}} = \frac{g_2 \cdot A_{21}}{g_1 \cdot B_{12} \cdot e^{\hbar\omega/k_B T} - g_2 \cdot B_{21}} \quad (22')$$

ここで、 $T \rightarrow \infty$ の条件を考えると、 $\rho(\omega, T) \rightarrow \infty$, $e^{\hbar\omega/k_B T} \rightarrow 1$ を意味するから、(22')の分母は、 $g_1 \cdot B_{12} - g_2 \cdot B_{21} = 0$ でなければならない。故に、

$$\rho(\omega, T) = \frac{g_2 \cdot A_{21}}{g_1 \cdot B_{12} \cdot e^{\hbar\omega/k_B T} - g_2 \cdot B_{21}} = \frac{g_2 \cdot A_{21}}{g_2 \cdot B_{21} \cdot (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)} = \frac{A_{21}}{B_{21} \cdot (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)}$$

と、低準位 E_1 の縮退度 g_1 は高準位 E_2 の縮退度 g_2 で置き換えられ、 g_2 自体も分子と分母で相殺される。

一方、Rayleigh-Jeans 則

$$\rho(\omega, T) = \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot k_B T \quad (6-3)$$

が成立する低角振動数状態を考えると、 $e^{\hbar\omega/k_B T} = 1 + \hbar\omega/k_B T + \dots$ より、

$$\rho(\omega, T) = \frac{A_{21}}{B_{21} \cdot (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)} = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{k_B T}{\hbar\omega} = \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot k_B T$$

と、Rayleigh-Jeans 則と比べることから、

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot \hbar\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}$$

となる。縮退を考えない場合の(8)と一致する。また、輻射エネルギー密度も

$$\rho(\omega, T) = \frac{A_{21}}{B_{21} \cdot (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)} = \frac{(\omega)^2}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)}$$

と Planck 分布式に一致する。

縮退を考えると $g_1 \cdot B_{12} = g_2 \cdot B_{21}$ となり、確かに縮退を考えない場合の $B_{12} = B_{21}$ とは異なるが、縮退なしの場合は $g_1 = g_2 = 1$ の場合である。エネルギー状態の縮退を考えても、Planck 分布式は不変で、本質的な議論の変更が生じる訳ではないので、縮退を考えず、 $B_{12} = B_{21}$ としても実質的な問題は生じない。

18-4) アインシュタイン係数の量子力学的計算式

§ 17-8 で得た遷移確率の結果は、自発放出と誘導放出（・吸収）について、それぞれ

$$W_{fi}(spont.) = \frac{e^2(\omega)^3}{3\pi\epsilon_0\hbar(c)^3} \cdot |\mathbf{x}_{f,i}|^2 \quad \text{§ 17-8- (75)}$$

$$\bar{w}_{fi} = \left(\frac{\pi e^2}{3\epsilon_0\hbar^2}\right) \cdot |\mathbf{x}_{fi}|^2 \cdot \bar{u}_{\mathbf{k},\sigma} \quad \text{§ 17-8-(81)}$$

であった。これらはアインシュタイン係数の量子力学的計算式に当たる。前者の「単位時間当たりの自発放出の全遷移確率」 $W_{fi}(spont.)$ は、光子の二つの独立な偏光方向の和をとり、さらに光子の放出方向を全立体角にわたって積分した

結果である。その意味からして、アインシュタインの A_{21} 係数に他ならない：

$$W_{fi}(\text{spont.}) = \frac{e^2(\omega)^3}{3\pi\epsilon_0\hbar(c)^3} \cdot |\mathbf{x}_{f,i}|^2 = A_{21} \quad (19)$$

後者の、「単位時間当たり単位立体角当たりの誘導放出（・誘導吸収）の確率 \bar{w}_{fi} 」は、輻射場での誘導放出（・吸収）光子の (\mathbf{k}, σ) で指定される $\bar{u}_{\mathbf{k}, \sigma}$ に依存している。 $\bar{u}_{\mathbf{k}, \sigma}$ は (\mathbf{k}, σ) で指定される光子の単位体積あたりのエネルギーであるから、 $\bar{u}_{\mathbf{k}, \sigma}$ に全立体角の 4π と偏光自由度 2 を掛けることで、

$$2 \times 4\pi \cdot \bar{u}_{\mathbf{k}, \sigma} = \rho(\omega, T)$$

と $\rho(\omega, T)$ と等価になる。これを考えれば、 \bar{w}_{fi} は次式のように、 $B_{21} = B_{12}$ の係数に繋がる。

$$\begin{aligned} 8\pi \cdot \bar{w}_{fi} &= \left(\frac{\pi e^2}{3\epsilon_0\hbar^2}\right) \cdot |\mathbf{x}_{fi}|^2 \cdot (8\pi \cdot \bar{u}_{\mathbf{k}, \sigma}) = B_{21} \cdot (8\pi \cdot \bar{u}_{\mathbf{k}, \sigma}) = B_{12} \cdot (8\pi \cdot \bar{u}_{\mathbf{k}, \sigma}) \\ &= \left(\frac{\pi e^2}{3\epsilon_0\hbar^2}\right) \cdot |\mathbf{x}_{fi}|^2 \cdot \rho(\omega, T) = B_{21} \cdot \rho(\omega, T) = B_{12} \cdot \rho(\omega, T) \end{aligned}$$

従って

$$\left(\frac{\pi e^2}{3\epsilon_0\hbar^2}\right) \cdot |\mathbf{x}_{fi}|^2 = B_{21} = B_{12} \quad (20)$$

である。故に、(19)と(20)から、

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{e^2(\omega)^3}{3\pi\epsilon_0\hbar(c)^3} \cdot |\mathbf{x}_{f,i}|^2 \left/ \left[\left(\frac{\pi e^2}{3\epsilon_0\hbar^2}\right) \cdot |\mathbf{x}_{fi}|^2 \right] \right. = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}$$

となり、確かに、アインシュタインの指摘(25)に一致する。

このようにアインシュタイン(1916,1917)が提起した三種類の遷移確率の係数は、量子力学による遷移確率の計算式から得られる。