

26. Einstein の A 係数と B 係数

Einstein の A 係数と B 係数

§0 疑問の発生

物質による光の吸収や放出(発光)について学ぼうとすると、例外なく Einstein の A 係数と B 係数に遭遇する。 A 係数は励起状態にある分子(原子も含む)の発光しやすさの定量的尺度であり、励起分子が数密度 n^* (単位: m^{-3}) で存在するとき¹, A 係数と n^* との積 $A \cdot n^*$ が単位時間、単位体積あたりに光を自然放出する分子の数(単位: $\text{s}^{-1} \text{m}^{-3}$), つまり、単位時間、単位体積あたりに放出される光子の数を与える。 A も n^* も発光する分子自身の情報であるから、発光過程の理解は容易である。一方、 B 係数は光の吸収しやすさの尺度であるが、数密度 n (単位: m^{-3}) で存在する分子に光が照射されるとき、単位時間、単位体積あたりに光を吸収する分子の数が $B \cdot n$ で表されるかということ、そうではない。正しくは、

$$B \cdot \rho \cdot n \quad (1)$$

であり², 分光放射エネルギー密度 ρ が必要となる³。光吸収の速度が分子自身の性質とその数密度だけではなく、照射している光の状態⁴にも依存するのは(考えてみれば)自然なことである。式(1)のうち、まず、 ρ の単位について考えると、エネルギー密度という名称であるから J m^{-3} という単位をもつと考えてしまいがちであるが、これは誤りである⁵。たとえば、 ρ の代表例である Planck の式⁶

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (\text{単位: } \text{J m}^{-3} \text{ s}) \quad (2)$$

(h : Planck 定数, ν : 振動数, c : 光速, k : Boltzmann 定数, T : 温度)の単位は $\text{J m}^{-3} \text{ s}$ であり、時間 s が含まれている。そこで、エネルギーの密度なのになぜ時間が入ってくるのか⁷, 「単位体積あたりのエネルギー \times 時間」とは何なのか、などなど疑問があふれ出てくることになる。また、 B については、単位 $\text{J m}^{-3} \text{ s}$ をもつ ρ との積で s^{-1} という単位を与えるから

¹ * は励起状態の意味である。

² 誘導放出の場合も同様に、 $B \cdot \rho \cdot n^*$ が単位時間、単位体積あたりの誘導放出の回数を表す。

³ 「分光放射エネルギー密度」は IUPAC が Green Book(文献1)で記している用語 spectral radiant energy density の日本語訳であるから、国際規準に合致する最も正しい表現であるが、多くのテキストでは「放射エネルギー密度」あるいは「輻射エネルギー密度」と書かれている。本書では「光のエネルギー密度」と記す。

⁴ 光の状態を記述するには、光子のエネルギー分布や(空間的な)密度などの情報を与える必要がある。

⁵ これは、筆者の学生時代の誤解です。

⁶ Planck 分布, Planck の輻射公式, Planck の法則など、いろいろな名称で呼ばれるが、本書では「Planck の式」と呼ぶ。

⁷ 筆者は学生時代に「単位が $\text{J m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ であるならば、単位時間、単位体積あたりのエネルギーとなってわかる気もするが、 s では理解できない」と思った。なお、Green Book は、本書の $\rho(\nu)$ にあたる物理量を ρ_ν で表しているが、波長 λ や波数 $\tilde{\nu}$ を用いる場合、 ρ_λ , $\rho_{\tilde{\nu}}$ となり、添字が小さく見にくいので、本書ではそれぞれ $\rho(\lambda)$, $\rho(\tilde{\nu})$ と表す。

単位 $\text{J}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-2}$ をもつことは間違いないが、物理量の意味を想像できるような単位ではないので¹、途方に暮れてしまうことになる。本書は、 ρ の単位に関する疑問を解き、Einstein の A 係数と B 係数の中身および係数同士の関係、さらに、光吸収断面積(吸光係数)と Einstein 係数との関係を理解するために書かれた monograph である。

§1 光のエネルギー密度(分光放射エネルギー密度)

Planck の式を振動数の関数として表すと図1の形になる。図1は、温度6000 K、つまり、太陽の表面温度とほぼ同じ温度にある黒体放射の光のエネルギー密度を描いている。振動数 ν は連続変数であり、図は光のエネルギー密度の分布²を表現しているから、厳密な表現をすると、縦軸 ($\rho(\nu)$) の値自身はエネルギー密度 (J m^{-3}) ではなく、図中に示した横軸の $\nu \sim \nu + d\nu$ の幅内の短冊状の面積 $\rho(\nu)d\nu$ がエネルギー密度である。横軸の単位が s^{-1} であるから、 $\rho(\nu)$ は $\text{J m}^{-3} \text{s} = \text{J m}^{-3} (\text{s}^{-1})^{-1}$ 、つまり、単位振動数あたりのエネルギー密度を表している³。したがって、 $\rho(\nu)$ の単位に含まれている s は単なる時間という意味ではなく、振動数の逆数 $(\text{s}^{-1})^{-1}$ なのである⁴。

光のエネルギー密度を表すための変数は振動数だけではない。分子分光の世界では振動数よりも波長(nm)や波数(cm^{-1})が頻繁に用いられるから、図1の横軸が波数や波長で書かれ

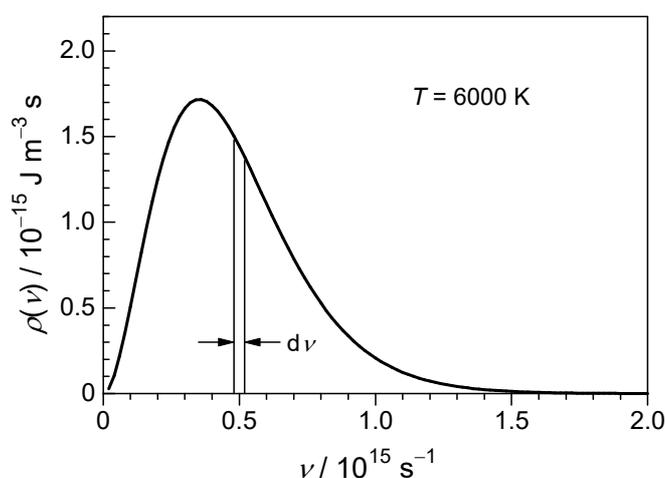


図1. 光のエネルギー密度(振動数表記)

¹ 「時間の2乗あたり、単位エネルギーあたりの体積」では何もわからない。

² Green Book は $\rho(\nu)$ を放射エネルギー密度の前に「分光」を付けて、「分光放射エネルギー密度」と呼んでいる。分布関数と呼んでしまうと、全面積が1(無次元)に規格化されていなければならないので、放射エネルギー分布関数と呼ぶべきではない。

³ Green Book は分光放射エネルギー密度(spectral radiant energy density)と放射エネルギー密度(radiant energy density)を区別し、前者を ρ_ν (振動数表記)、後者を ρ で表し、 $\rho_\nu = d\rho/d\nu$ と記している。 ρ_ν が ρ の微分量であると考え、「単位振動数あたり」を違和感なく理解することができる。「分光」という言葉は、微分された量であることを意味しており、(振動数で微分された場合は)振動数の関数としてのスペクトル的な物理量になる。

⁴ Green Book は ρ_ν の単位を $\text{J m}^{-3} \text{s}$ ではなく $\text{J m}^{-3} \text{Hz}^{-1}$ と書き、「単位振動数あたり」の物理量であることを明記している。

ることも多い¹。 $\rho(\nu)$ の単位には横軸の単位の逆数が含まれるから、横軸の単位が変わると $\rho(\nu)$ の単位も変わり、単位が変われば値(も式)も変わることに注意する必要がある。具体的に、波長を横軸にとって図1と同じ温度6000 Kでの黒体輻射に対応する Planck の式を表すと図2のようになる。図2の横軸が波長(nm)であるから、 $\rho(\lambda)$ の意味は単位波長あたりのエネルギー密度となり、単位は $\text{J m}^{-3} \text{ nm}^{-1}$ となる(波長の単位に m を用いたとすれば $\rho(\lambda)$ の単位は $\text{J m}^{-3} \text{ m}^{-1} = \text{J m}^{-4}$ となる²)。図1と図2は似た形をしているが、横軸は物理的に同じ領域をカバーしていない。図1の横軸の最大値は $2.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ であり、この振動数に対応する波長は $\lambda = c/\nu = 150 \text{ nm}$ であるから³、波長で表現すると、図1は $150 \sim \infty \text{ nm}$ 、図2は $0 \sim 4000 \text{ nm}$ の領域を表している。

ところで、図2に描かれている $\rho(\lambda)$ はどのような式で表されるであろうか。分布を表す関数の変数を変換する際に犯しやすい誤りは、振動数を変数として書かれている式(2)の $\rho(\nu)$ の ν に $\nu = c/\lambda$ を代入して $\rho(c/\lambda)$ を作れば、(変数が λ に変わったので)それが $\rho(\lambda)$ であると考えてしまうことである。この方法が誤っていることは、単位を考慮すればすぐにわかる。すでに述べたように、 $\rho(\nu)$ は $\text{J m}^{-3} \text{ s}$ という単位をもっているが、これに $\nu = c/\lambda$ の関係を代入してどのように変形しても(たとえ、すべての ν が λ に書き換えられても)単位は $\text{J m}^{-3} \text{ s}$ のままであり、 $\rho(\lambda)$ の単位である J m^{-4} にはならない。したがって、安易な“代入法”では $\rho(\nu)$ から $\rho(\lambda)$ を得ることはできない。そこで、図1で示した $\nu \sim \nu + d\nu$ の幅 $d\nu$ の短冊に対応する図2の領域について考えてみる。図1の振動数 ν に対応する図2での波長 λ は $\lambda = c/\nu$ であるが、図1上での幅 $d\nu$ に対応する図2での幅はどの程度の大きさになるであろうか⁴。これは、

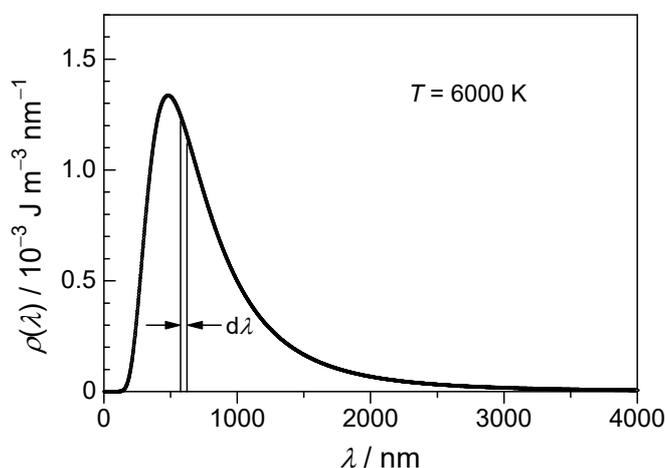


図2. 光のエネルギー密度(波長表記)

¹ いろいろな物理量で表しているものは、結局のところ光のエネルギーである。光のエネルギー E は $E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu} = \hbar\omega$ により、振動数 (ν)、波長 (λ)、波数 ($\tilde{\nu}$)、角振動数 (ω) と(物理定数を介して)1対1の関係で結ばれるから、エネルギーの代わりに(エネルギーとは次元が異なるにもかかわらず)振動数、波数、波長を用いてエネルギーの大きさを伝えることができる。

² m^{-4} という単位は、それを見ただけでは物理的な意味を想像することができない(であろう)。

³ 厳密には 149.896 nm 。

⁴ 「 $d\nu$ も $d\lambda$ も非常に微小な幅でしかなく、対応はつかない」と考えてはいけない

これまで頻繁に登場している、 λ と ν の関係

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (3)$$

から簡単に得られる。式(3)の全微分は

$$d\lambda = -\frac{c}{\nu^2} d\nu \quad (4)$$

となるから、幅 $d\nu$ の大きさが同じでも、振動数 ν の値によって、対応する波長の幅 $d\lambda$ は異なる。式(4)の右辺の負号は λ と ν が逆数関係(式(3))にあることから出てきたもので、 λ が大きくなる(小さくなる)とき ν が小さくなる(大きくなる)関係を表しているだけであり、幅の大きさ自体は正值である。具体的には、図1に示した $\nu = 5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 、 $d\nu = 4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ をもつ短冊は、図2の $\lambda = 600 \text{ nm}$ の位置にあり¹、その幅 $d\lambda$ は式(4)から、

$$d\lambda = \frac{(2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{(5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1})^2} \times (4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}) = 4.8 \times 10^{-8} \text{ m} = 48 \text{ nm} \quad (5)$$

となることがわかる。以上のことから、図1で $\nu = 5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 、 $d\nu = 4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ をもつ短冊と図2で $\lambda = 600 \text{ nm}$ 、 $d\lambda = 48 \text{ nm}$ の短冊の面積は等しいことがわかり(実際に計算してみると、 $\rho(\nu = 5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1})d\nu = (1.442 \times 10^{-15} \text{ J m}^{-3} \text{ s})(4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}) = 5.77 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-3}$ および $\rho(\lambda = 600 \text{ nm})d\lambda = (1.202 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-3} \text{ nm}^{-1})(48 \text{ nm}) = 5.77 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-3}$ となり一致する)、これを式で表すと、

$$\rho(\lambda)d\lambda = \rho(\nu)d\nu \quad (6)$$

となる。 ν と λ の関係

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (7)$$

から得られる

$$d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda \quad (8)$$

を式(6)に代入すると

$$\rho(\lambda)d\lambda = -\rho(\nu)\frac{c}{\lambda^2} d\lambda \quad (9)$$

となり、 ν と λ の逆数関係(式(7))に由来する負号以外の部分の比較から、

$$\rho(\lambda) = \frac{c}{\lambda^2} \rho(\nu) \quad (10)$$

を得る²。式(10)に式(2)を代入して $\rho(\lambda)$ を作ると、

¹ 正確には599.585 nm。

² 数学的に表現すれば、変数間の Jacobian を用いて変数変換を行っていることになる。

$$\rho(\lambda) = \left(\frac{c}{\lambda^2} \right) \left(\frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \right) \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (11)-1$$

$$= \frac{8\pi h c}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (11)-2$$

となるから、波長で表した Planck の式は次の形になる。

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi h c}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (\text{単位 : J m}^{-4}) \quad (12)$$

$\rho(\lambda)$ の単位は J m^{-4} (波長を nm で表したとすると $\text{J m}^{-3} \text{ nm}^{-1}$) であり、物理的な意味は 単位波長あたりの光のエネルギー密度 である。

分子分光学では波長とともに波数 $\tilde{\nu}$ も頻繁に用いられるので、波数表記での Planck の式 $\rho(\tilde{\nu})$ を導いておこう。振動数 ν と波数 $\tilde{\nu}$ の関係は

$$\nu = c\tilde{\nu} \quad (13)$$

であるから、

$$d\nu = c d\tilde{\nu} \quad (14)$$

となり、

$$\rho(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \rho(\nu) d\nu \quad (15)$$

に式(14)を代入した

$$\rho(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \rho(\nu) c d\tilde{\nu} \quad (16)$$

から、

$$\rho(\tilde{\nu}) = c\rho(\nu) \quad (17)$$

を得る。式(17)に式(2)を代入して変形すると、

$$\rho(\tilde{\nu}) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (18)-1$$

$$= 8\pi h c \tilde{\nu}^3 \frac{1}{e^{hc\tilde{\nu}/kT} - 1} \quad (18)-1$$

となるから、波数で表した Planck の式

$$\rho(\tilde{\nu}) = 8\pi h c \tilde{\nu}^3 \frac{1}{e^{hc\tilde{\nu}/kT} - 1} \quad (\text{単位 : J m}^{-2}) \quad (19)$$

が得られる。 $\rho(\tilde{\nu})$ の単位は $\text{J m}^{-3} (\text{m}^{-1})^{-1} = \text{J m}^{-3} \text{ m} = \text{J m}^{-2}$ であり、物理的な意味は単位波数あたりのエネルギー密度である。

最後に、角振動数 ω を用いる場合の光のエネルギー密度 $\rho(\omega)$ を導こう。考え方はこれまでとまったく同じであり、振動数 ν と角振動数 ω の関係が

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \quad (20)$$

であるから、

$$d\nu = \frac{d\omega}{2\pi} \quad (21)$$

となり、

$$\rho(\omega)d\omega = \rho(\nu)d\nu = \rho(\nu)\frac{d\omega}{2\pi} \quad (22)$$

より

$$\rho(\omega) = \frac{1}{2\pi}\rho(\nu) \quad (23)$$

が得られる。したがって、

$$\rho(\omega) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)\left(\frac{8\pi h \nu^3}{c^3}\right)\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (24)-2$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)\left(\frac{8\pi h \nu^3}{c^3}\right)\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (24)-3$$

$$= \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (24)-4$$

と変形することができ、角振動数で表した Planck の式

$$\boxed{\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}} \quad (\text{単位 : J m}^{-3} \text{ s}) \quad (25)$$

が得られる。角振動数を用いる場合、通常、光のエネルギーは $\hbar\omega$ で表されるから($\hbar\omega = h\nu$)、 h ではなく $\hbar(=h/2\pi)$ を用いた。 $\rho(\omega)$ の単位は $\text{J m}^{-3} (\text{s}^{-1})^{-1} = \text{J m}^{-3} \text{ s}$ であり、物理的な意味は単位角振動数あたりのエネルギー密度である。

光(電磁放射)関連の用語にはいろいろなものがあり、また、同じ名称の物理量でも成書によって定義が異なっている場合があるので注意する必要がある。放射エネルギーについては、すでに述べたように、「放射エネルギー」「放射エネルギー密度」「分光放射エネルギー密度」を区別す

る必要があり、Green Book に従って、それぞれの定義と単位をまとめると以下ようになる¹(V は体積)。

$$\text{放射エネルギー(radiant energy)} \quad Q \quad (\text{J}) \quad (26)$$

$$\text{放射エネルギー密度(radiant energy density)} \quad \rho = \frac{dQ}{dV} \quad (\text{J m}^{-3}) \quad (27)$$

$$\text{分光放射エネルギー密度}^2(\text{spectral radiant energy density}) \quad \rho(\nu) \equiv \rho_\nu = \frac{d\rho}{d\nu} \quad (\text{J m}^{-3} \text{ Hz}^{-1}) \quad (28)$$

電磁放射にはエネルギー以外に、光の“強さ”を表す物理量として「放射強度」「放射発散度」「放射輝度」「放射照度」「分光放射強度(照度)」があるが、これらの基本になる物理量として「放射束(放射パワー)：単位時間あたりの放射エネルギー」を次式で定義する。

$$\text{放射束(放射パワー; radiant power)} \quad P = \frac{dQ}{dt} \quad (\text{J s}^{-1} = \text{W}) \quad (29)$$

「放射強度」「放射発散度」「放射輝度」「放射照度」「分光放射強度(照度)」それぞれの定義は、

- ・放射強度：放射源を観測している地点の方向への単位立体角あたりの放射パワー
- ・放射発散度：放射源(面積 A_s)の単位面積から放射されるすべての波長の全放射パワー
- ・放射輝度：観測方向から見た放射源の単位面積あたりの放射強度
- ・放射照度：観測面(面積 A)上の単位面積が受ける放射パワー
- ・分光放射強度(照度)：放射源を観測している地点の方向への単位振動数あたりの放射パワー

である。「放射強度」「放射発散度」「放射輝度」は放射源(光源)の放射パワーであり、「放射照度」は観測面(受光面)が受ける放射パワーである。「分光放射強度(照度)」は放射源と観測面の両方に用いられる。それぞれの式と単位は、

$$\text{放射強度(radiant intensity)}^3 \quad I_e = \frac{dP}{d\Omega} \quad (\text{J s}^{-1} \text{ sr}^{-1}) \quad (30)$$

$$\text{放射発散度(radiant excitance)} \quad M = \frac{dP}{dA_s} \quad (\text{J s}^{-1} \text{ m}^{-2}) \quad (31)$$

$$\text{放射輝度(radiance) : } L \quad I_e = \int L \cos\theta \, dA_s \quad (L: \text{J s}^{-1} \text{ sr}^{-1} \text{ m}^{-2}) \quad (32)$$

$$\text{放射照度(intensity}^4, \text{ irradiance)} \quad I = \frac{dP}{dA} \quad (\text{J s}^{-1} \text{ m}^{-2}) \quad (33)$$

$$\text{分光放射強度(照度)}^5(\text{spectral intensity}) \quad I_\nu = \frac{dI}{d\nu} \quad (\text{J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Hz}^{-1}) \quad (34)$$

である(放射強度(式(30))は単位立体角あたりの量であるが、分光放射強度(式(34))は放射照度に由来しているので単位立体角あたりの量ではない)。なお、式(32)の θ は放射源の面の法線と放射源

¹ ここでは、単位振動数あたり (s^{-1})⁻¹ = s がわかりやすいように、 Hz^{-1} と表記する。

² 振動数(周波数)以外にも波長、波数、角振動数などによる表記(微分)がある。

³ I_e の添字 e は放射エネルギーに関する量であることを意味している。光子数で表す場合は I_p と書く。

⁴ 光化学の分野では、intensity が radiant intensity の別名として用いられることがあるが、その場合の intensity は照度ではない。

⁵ Green Book では、分光放射強度(照度)が波数($\tilde{\nu}$)による微分として与えられているが、本書では(他の「分光」が付いた量と統一するために)振動数による微分として記した。

と観測点を結ぶ線のなす角である¹。

以上のように、光の強さを表す物理量にはさまざまなものがあるので、単に「光の強度」というとき、どういう意味でどう定義された量かを明確にする必要がある。また、表記する文字も成書によって異なるので注意が必要である。たとえば、文献7は用語の定義や表記に用いる文字などによく配慮しているテキストであるが、同書は *radiant excitance* を I (単位: $\text{W m}^{-2} = \text{J s}^{-1} \text{m}^{-2}$) で表し (Green Book に従えば、*radiant excitance* は M で表記する²)、その振動数微分を *spectral radiant excitance* と呼んで、 I_ν (単位: $\text{W m}^{-2} \text{s} = \text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Hz}^{-1}$) と表している。一方、*spectral radiant excitance* という物理量は Green Book には記載されていないが、*spectral* が付いているので、*radiant excitance* を振動数で微分した量と解釈すれば、文献7の I_ν は

$$\text{分光放射発散度 (spectral radiant excitance)} \quad M_\nu = \frac{dM}{d\nu} \quad (\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Hz}^{-1}) \quad (35)$$

に相当することになる。

文献7は p. 8 に式(1.13)として、

$$I_\nu = \rho_\nu \frac{c}{4} \quad (36)$$

を示し、黒体内部の光のエネルギー密度 ρ_ν (単位: $\text{J m}^{-3} \text{Hz}^{-1}$) と黒体にあけた小さな穴を通り抜ける全パワー I_ν (正しくは、小さな穴を通り抜ける、単位時間、単位面積、単位振動数あたりのエネルギー³; 単位: $\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Hz}^{-1}$) の関係を表す上式を導出する演習問題(第1章, Problems 13)を設けている。Green Book に準じれば、小穴は観測面であるから、式(36)の I_ν は式(34)の分光放射照度(単位: $\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Hz}^{-1}$) に相当する量である。以下で式(36)を導出しよう。

図3に示すように、黒体内部のある点 P から見て、仰角が θ 、方位角が ϕ の方向に小穴があるとす。仰角が θ 、方位角が ϕ の方向の立体角は $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ であるが、点 P での法線と点 P と小穴を結ぶ線のなす角度が θ なので、点 P から小穴を望む立体角は $\cos\theta d\Omega = \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi$ となる。 ρ_ν は黒体内部で等方的に放射されている光のエネルギー密度を表しているから、点 P から小穴を望む立体角 ($\cos\theta d\Omega$) 内の光のエネルギー密度は(全球の立体角は 4π)

$$\rho_\nu \frac{\cos\theta \sin\theta d\theta d\phi}{4\pi} \quad (37)$$

となる(式(37)の単位は $\text{J m}^{-3} \text{Hz}^{-1}$)。密度に速度をかけると流束になるので、式(37)に高速 c をかけた

$$\rho_\nu c \frac{\cos\theta \sin\theta d\theta d\phi}{4\pi} \quad (38)$$

が、点 P から放射された光のうち、小穴を通過する単位時間、単位面積、単位振動数あたりのエネルギー(単位: $\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Hz}^{-1}$) である。黒体内の全表面の寄与を集積するには、式(38)を $\theta: 0 \sim \pi/2$ 、 $\phi: 0 \sim 2\pi$ で積分すればよく、

$$I_\nu = \rho_\nu \frac{c}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \quad (39)-1$$

¹ $\cos\theta$ は観測面が光源の面と平行($\theta=0$)ではなく角度をもつと、観測点から見た光源の見かけの面積(あるいは、光源から見た観測面の見かけの面積)が小さくなる効果を表している。

² 文献7は pp. 7~8 で、*radiant excitance* を I と表記した理由を、双極子モーメント M との混同を避けるためと説明している。

³ 「全パワー」(原文では *total power*) と表現しているが、すべての振動数を考えるわけではない。 ρ_ν と関連付いている以上、単位振動数あたりで考えるべきである。

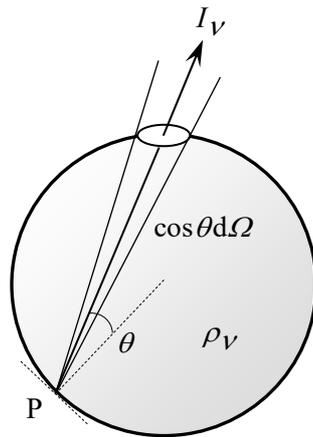


図3. 黒体の穴を抜ける光

$$= \rho_\nu \frac{c}{2} \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \quad (39-2)$$

$$= \rho_\nu \frac{c}{2} \times \frac{1}{2} = \rho_\nu \frac{c}{4} \quad (39-3)$$

により、式(36)が得られる。式(36)は電磁放射を扱うテキスト等で比較的良好に見かける式であるが、(筆者は)式(36)の I_ν を分光放射照度と呼んでいるテキストを見たことがない。

§2 Einstein の A 係数

§0で述べたように Einstein の A 係数は常に単位 s^{-1} をもち、(発光しうる)分子の数密度をかけると、単位時間、単位体積あたりに放出される光子数を与えるから、光のエネルギーをどのような物理量で表現しても単位は変わらない。分子分光の“バイブル”と呼ばれる文献²では、Einstein の A 係数が次式で表されている(文献2, p. 21)。

$$A_{21} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^3}{3h} \frac{1}{g_2} \sum_{i,j} |\mathbf{R}^{ij}|^2 \equiv \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^3}{3h} \frac{1}{g_2} \mathbf{R}^2 \quad (40)$$

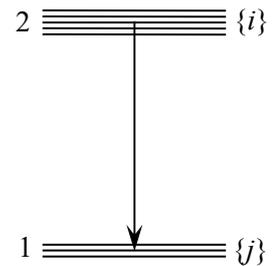


図4. 自然放出(発光)

ここで、A 係数の添字21の2は上位準位、1は下位準位を指し(図4)、

g_2 は上位準位の縮重度である¹。 $\tilde{\nu}$ は準位1と2のエネルギー差に相当する光の波数である。また、 \mathbf{R}^{ij} は上位準位中の状態 i と下位準位中の状態 j の間の遷移双極子モーメントであり、和記号は選択則で許される i と j 内の準位すべての組み合わせについて和をとることを意味している。また、 \mathbf{R} は空間固定座標系²(X, Y, Z) の各成分の和

¹ たとえば、準位1が原子のスピン-軌道状態あるいは分子の回転準位 J であれば、 $g_1 = 2J+1$ である。

² 実験室座標系とも呼ばれる。

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_X + \mathbf{R}_Y + \mathbf{R}_Z \quad (41)-1$$

$$= R_X \mathbf{e}_X + R_Y \mathbf{e}_Y + R_Z \mathbf{e}_Z \quad (41)-2$$

で表される¹。式(40)は、電磁気学の単位系として CGS esu 系(あるいは Gauss 系²)を用いているので、遷移双極子モーメント \mathbf{R}^{ij} の単位が(C・m ではなく) $\text{g}^{1/2} \text{cm}^{5/2} \text{s}^{-1}$ である点に注意する必要がある³。式(40)の単位を確認してみると、(すべて、kg, m, s で表して⁴)

$$\frac{\text{m}^{-3}}{\text{J s}} (\text{kg}^{1/2} \text{m}^{5/2} \text{s}^{-1})^2 = \frac{\text{m}^{-3}}{(\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{s})} (\text{kg m}^5 \text{s}^{-2}) = \text{s}^{-1} \quad (42)$$

となり、確かに単位は s^{-1} である。振動数、波長、角振動数で表現する場合は、 $\tilde{\nu} = \nu/c = 1/\lambda = \omega/2\pi c$ により式(40)を書き換えるだけであるから、

$$A_{21} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \frac{1}{g_2} \mathbf{R}^2 \quad (\text{振動数}) \quad (43)$$

$$A_{21} = \frac{64\pi^4}{3h\lambda^3} \frac{1}{g_2} \mathbf{R}^2 \quad (\text{波長}) \quad (44)$$

$$A_{21} = \frac{4\omega^3}{3hc^3} \frac{1}{g_2} \mathbf{R}^2 \quad (\text{角振動数}) \quad (45)$$

となる。なお、電磁気学の国際標準単位系である MKSA 単位系を用いて A 係数を表すと、上記4つの A 係数の式の右辺分母に $4\pi\epsilon_0$ (ϵ_0 は真空の誘電率)が入るが(付録1)⁵、式が煩雑になるので本書では CGS esu 単位系(Gauss 単位系⁶)の式表現を用いる。

Einstein の A 係数は、多くのテキストで、(励起分子1個あたりの)「自然放出の確率」あるいは「自然放出遷移の確率」と表現されている。その大きさは、自然放出にかかわる2準位の組み合わせにより大きく異なり、非常に小さい場合は 0.1 s^{-1} (寿命10 s)、逆に非常に大きい場合は 10^{10} s^{-1} (寿命100 ps)程度の値をとる。確率の最大値は1であるから、たとえば、 10^6 s^{-1} という値を励起分子1個が単位時間あたりに自然放出する「確率」が 10^6 と表現してしまうと不可解な表現になる。あるいは、励起分子1個が単位時間あたりに自然放出する回数が 10^6 回と表現しても不自然である。正しくは、励起分子を1個準備し、その励起分子が自然放出によって発光(脱励起)したら直ちに再び励起分子を1個準備し…、を時間 Δt の間繰り返すとき、 Δt の間に準備した励起分子の総数が n であれば、単位時間あたりの個数(回数) $n/\Delta t$ が A 係数の大きさであるという意味であり、確率という言葉にとらわれない方がよい。1個の励起分

¹ 詳細は拙書(文献11)を参照してください。

² 電気(静電)系の単位系としては CGS esu 系と Gauss 系は同じものである。

³ 電磁気学の単位系については拙書(文献12)を参照してください。

⁴ 本来、CGS esu 単位系の基本単位である cm, g, s を用いるべきであるが、エネルギーの単位 erg になじみがない読者に配慮して m, kg, s で確認する。

⁵ 付録1では B 係数について示しているが、変換方法は同じである。

⁶ Gauss 単位系の電気関係の量の単位は CGS esu 単位系に等しい。

子が自然放出するまでの時間は一定ではないが、十分多くの回数繰り返せば、 $n/\Delta t$ がある一定値(平均値)に収束する。

§3 Einstein の B 係数

§0で述べたように Einstein の B 係数と光のエネルギー密度 ρ との積 $B \cdot \rho$ は単位 s^{-1} をもち、単位時間あたりの光吸収の回数を与えるから、 $B \cdot \rho$ が自然放出の Einstein の A 係数に似た役割をもっている。ただし、§1で見たように、光のエネルギー密度は光のエネルギーを表すために用いる物理量によって式の形も単位も変わる。しかし、同じエネルギー E に対応する振動数 ν 、波長 λ 、波数 $\tilde{\nu}$ 、角振動数 ω の光に対する単位時間あたりの光吸収の回数は同じ¹であるから次式が成り立つ。

$$B(\nu)\rho(\nu) = B(\lambda)\rho(\lambda) = B(\tilde{\nu})\rho(\tilde{\nu}) = B(\omega)\rho(\omega) \quad (\text{単位: } s^{-1}) \quad (46)$$

すでに得ている $\rho(\nu)$ と $\rho(\lambda)$ 、 $\rho(\tilde{\nu})$ 、 $\rho(\omega)$ の関係(式(10), (17), (23))

$$\rho(\lambda) = \frac{c}{\lambda^2} \rho(\nu) \quad (47)$$

$$\rho(\tilde{\nu}) = c\rho(\nu) \quad (48)$$

$$\rho(\omega) = \frac{1}{2\pi} \rho(\nu) \quad (49)$$

と式(46)から、 $B(\lambda)$ 、 $B(\tilde{\nu})$ 、 $B(\omega)$ を $B(\nu)$ で表すことができる。たとえば、 $B(\lambda)$ の場合、式(47)を式(46)に代入すると、

$$B(\nu)\rho(\nu) = \frac{c}{\lambda^2} B(\lambda)\rho(\nu) \quad (50)$$

となるから、ただちに

$$B(\nu) = \frac{c}{\lambda^2} B(\lambda) \quad (\text{単位: } J^{-1} m^3 s^{-2}) \quad (51)$$

つまり、

$$\boxed{B(\lambda) = \frac{\lambda^2}{c} B(\nu)} \quad (\text{単位: } J^{-1} m^4 s^{-1}) \quad (52)$$

を得る。 $B(\tilde{\nu})$ および $B(\omega)$ についても同様に、以下の関係が得られる²。

¹ 人間が現象をどのように表現しても現象は影響を受けない。

² $B_{12}(\nu)$ も $B_{21}(\nu)$ も、CGS esu 単位系で表す場合は、単位として $erg^{-1} cm^3 s^{-1}$ を用いるべきであるが、光のエネルギー密度の単位として m, kg, s を用いたので、ここでも m, kg, s を用いた。

$$B(\tilde{\nu}) = \frac{1}{c} B(\nu) \quad (\text{単位 : } \text{J}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})^1 \quad (53)$$

$$B(\omega) = 2\pi B(\nu) \quad (\text{単位 : } \text{J}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2}) \quad (54)$$

§4 Einstein の A 係数と B 係数の関係

2つの量子準位(図4同様に、下位準位を1、上位準位を2と呼ぶ)間での光学遷移を考えると、遷移の形態には次の3種類がある：(i) 吸収(2 ← 1)，(ii) 自然放出(2 → 1)，(iii) 誘導放出(2 → 1)。照射されている光のエネルギー密度が $\rho(\nu)$ であるとき、それぞれの過程が単位時間、単位体積あたりに起こる回数は、次式で与えられる。

$$(i) B_{12}(\nu)\rho(\nu)n_1 \quad (55)$$

$$(ii) A_{21}n_2 \quad (56)$$

$$(iii) B_{21}(\nu)\rho(\nu)n_2 \quad (57)$$

このとき、準位1および2の数密度に関する速度式は

$$-\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = B_{12}(\nu)\rho(\nu)n_1 - A_{21}n_2 - B_{21}(\nu)\rho(\nu)n_2 \quad (58)$$

となる。系が平衡に到達すると、準位1と2の数密度の時間変化がなくなるので、上式全体が0となるから、

$$B_{12}(\nu)\rho(\nu)n_1 - A_{21}n_2 - B_{21}(\nu)\rho(\nu)n_2 = 0 \quad (59)$$

を得る。式(59)を $\rho(\nu)$ について解き、変形を続けると、

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}n_2}{B_{12}(\nu)n_1 - B_{21}(\nu)n_2} \quad (60)-1$$

$$= \frac{A_{21}}{B_{12}(\nu)(n_1/n_2) - B_{21}(\nu)} \quad (60)-2$$

$$= \frac{A_{21}/B_{21}(\nu)}{(B_{12}(\nu)/B_{21}(\nu))(n_1/n_2) - 1} \quad (60)-3$$

となる。系が平衡状態であれば、 n_1 と n_2 の比は Boltzmann 分布で与えられ、 $E_2 - E_1 = h\nu$ であるから(E_1, E_2 はそれぞれ準位1と2のエネルギー)、

¹ Green Book は $B(\tilde{\nu})$ の単位を s kg^{-1} と書いているが、この単位表記では、 $B(\tilde{\nu})\rho(\tilde{\nu})$ の単位が(単純にかけ合わせただけでは) $\text{J kg}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}$ となってしまう、 s^{-1} に等しいことに気付きにくい。

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{h\nu/kT} \quad (61)$$

が成り立つ。式(61)を式(60)-3に代入すると、

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}/B_{21}(\nu)}{(B_{12}(\nu)/B_{21}(\nu))(g_1/g_2)e^{h\nu/kT} - 1} \quad (62)$$

が得られるが、 $\rho(\nu)$ は式(2)で与えられるから、式(2)を変形した

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (63)-1$$

$$= \frac{8\pi h \nu^3 / c^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (63)-2$$

と式(62)を比較して、

$$\frac{A_{21}}{B_{21}(\nu)} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \quad (64)$$

および

$$\frac{B_{12}(\nu)}{B_{21}(\nu)} \frac{g_1}{g_2} = 1 \quad (65)$$

を得る。式(64)から $B_{21}(\nu)$ と A_{21} の関係として

$$B_{21}(\nu) = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} A_{21} \quad (66)$$

が得られる。また、式(65)から $B_{12}(\nu)$ と $B_{21}(\nu)$ の間に

$$B_{12}(\nu) = \frac{g_2}{g_1} B_{21}(\nu) \quad (67)$$

の関係があることがわかる。さらに、式(66)と式(67)から $B_{12}(\nu)$ と A_{21} の関係

$$B_{12}(\nu) = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \frac{g_2}{g_1} A_{21} \quad (68)$$

が得られる。また、 $B_{21}(\nu)$ および $B_{12}(\nu)$ のより具体的な形は、式(43)で表される A_{21} を式(66)および式(68)に代入して、

$$B_{21}(\nu) = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{1}{g_2} R^2 \quad (69)$$

および

$$B_{12}(\nu) = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{1}{g_1} R^2 \quad (70)$$

と得られる。 $B_{12}(\nu)$ と $B_{21}(\nu)$ および式(52) ~ (54)により得られる $B_{12}(\lambda)$, $B_{21}(\lambda)$, $B_{12}(\tilde{\nu})$, $B_{21}(\tilde{\nu})$, $B_{12}(\omega)$, $B_{21}(\omega)$ を表1にまとめる。

表1. 振動数(ν), 波長(λ), 波数($\tilde{\nu}$), 角振動数(ω)表記による ρ , A 係数, B 係数

振動数 ν	波長 λ
$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$	$\rho(\lambda) = \frac{8\pi h c}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$
$A_{21} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \frac{1}{g_2} R^2 \quad ※$	$A_{21} = \frac{64\pi^4}{3h\lambda^3} \frac{1}{g_2} R^2 \quad ※$
$B_{21}(\nu) = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{1}{g_2} R^2 \quad ※$	$B_{21}(\lambda) = \frac{8\pi^3 \lambda^2}{3h^2 c} \frac{1}{g_2} R^2 \quad ※$
$B_{12}(\nu) = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{1}{g_1} R^2 \quad ※$	$B_{12}(\lambda) = \frac{8\pi^3 \lambda^2}{3h^2 c} \frac{1}{g_1} R^2 \quad ※$
$B_{21}(\nu) = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} A_{21}$	$B_{21}(\lambda) = \frac{\lambda^5}{8\pi h c} A_{21}$
$B_{12}(\nu) = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \frac{g_2}{g_1} A_{21}$	$B_{12}(\lambda) = \frac{\lambda^5}{8\pi h c} \frac{g_2}{g_1} A_{21}$
波数 $\tilde{\nu}$	角振動数 ω
$\rho(\tilde{\nu}) = 8\pi h c \tilde{\nu}^3 \frac{1}{e^{hc\tilde{\nu}/kT} - 1}$	$\rho(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$
$A_{21} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^3}{3h} \frac{1}{g_2} R^2 \quad ※$	$A_{21} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{g_2} R^2 \quad ※$
$B_{21}(\tilde{\nu}) = \frac{8\pi^3}{3h^2 c} \frac{1}{g_2} R^2 \quad ※$	$B_{21}(\omega) = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \frac{1}{g_2} R^2 \quad ※$
$B_{12}(\tilde{\nu}) = \frac{8\pi^3}{3h^2 c} \frac{1}{g_1} R^2 \quad ※$	$B_{12}(\omega) = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \frac{1}{g_1} R^2 \quad ※$
$B_{21}(\tilde{\nu}) = \frac{1}{8\pi h c \tilde{\nu}^3} A_{21}$	$B_{21}(\omega) = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3} A_{21}$
$B_{12}(\tilde{\nu}) = \frac{1}{8\pi h c \tilde{\nu}^3} \frac{g_2}{g_1} A_{21}$	$B_{12}(\omega) = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3} \frac{g_2}{g_1} A_{21}$

※ CGS esu (Gauss)単位系での表記。MKSA単位系で表すと, 右辺分母に $4\pi\epsilon_0$ が入る(ϵ_0 は真空の誘電率, 付録1参照)。

§5 Einstein 係数と光吸収断面積¹の関係

分子に光を照射する際に励起する分子の個数を見積もろうとすると、光吸収断面積(あるいは、モル吸光係数²)が必要となる。光吸収断面積は分子の特定波長での光の吸収しやすさの尺度となる物理量であるから、Einstein の B 係数と関係があるはずなので、本節ではその関係を導いてみよう。

レーザーのように一方向に進行する光束が試料に照射されている状況を考え(図5)、以下の諸量を定義する。また、それぞれの量の物理的な意味を把握しやすいように単位も記す。

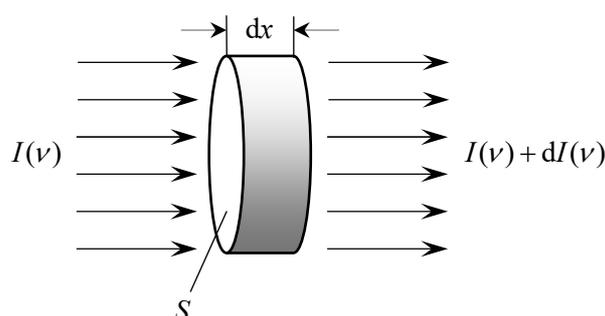


図5. 面積 S , 長さ dx の領域を通過する光束

- 単位振動数あたりの光のエネルギー流束³ $I(\nu)$: $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Hz}^{-1} = \text{J m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{s}$
- 単位振動数あたりの光のエネルギー密度 $\rho(\nu)$: $\text{J m}^{-3} \text{Hz}^{-1} = \text{J m}^{-3} \text{s}$
- Einstein の B 係数(振動数表記) $B(\nu)$: $\text{J}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-2}$
- 準位 i を占有している分子の数密度 n_i : m^{-3}
- スペクトル波形関数⁴ $f(\nu)$: $\text{Hz}^{-1} = \text{s}$

なお、スペクトル波形 $f(\nu)$ はスペクトルピーク面積を1に規格化した図を振動数 ν を横軸にとって描いたものであり、任意単位で観測したスペクトルが振動数に対して $s(\nu)$ で描かれているとき(図6)⁵、スペクトル波形関数は

$$f(\nu) = \frac{s(\nu)}{\int s(\nu) d\nu} \quad (71)$$

で定義される。

¹ 吸光断面積とも呼ばれる。

² モル吸光係数の単位は一般に $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ であるが、 dm と cm は長さの単位であるから、モル吸光係数の単位全体は(面積) $\cdot \text{mol}^{-1}$ 、つまり、1 mol あたりの断面積を表している。1 mol あたりではなく、分子1個あたりに換算した断面積が光吸収断面積である。

³ 流束とは、単位時間あたりに単位面積を通過する量 ($\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) である。

⁴ 英語では、**lineshape function** あるいは **line profile** と呼ばれる。

⁵ 装置がスペクトル信号を電圧(V; Volt)で出力すれば、 $s(\nu)$ の単位は V である。

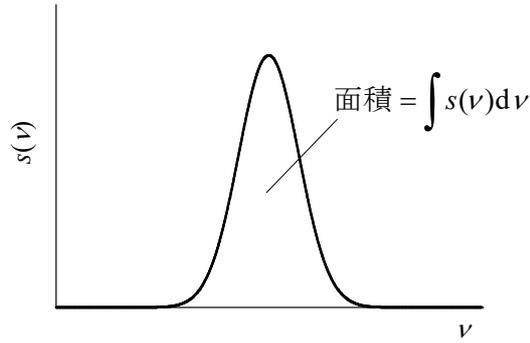


図6. 任意単位で観測したスペクトル

光束の進行方向に垂直な面積 S (単位: m^2), 厚み dx (単位: m) からなる体積 Sdx 内(図5)での単位時間, 単位振動数あたりの光のエネルギーの変化量 ($\text{J s}^{-1} \text{ Hz}^{-1}$) は, 自然放出の影響が無視できるとすると, 吸収と誘導放出の寄与で決まり, それぞれ以下の式で与えられる。

$$\text{(吸収)} \quad h\nu B_{12}(\nu)\rho(\nu)n_1 f(\nu)Sdx \quad (72)$$

$$\text{(誘導放出)} \quad h\nu B_{21}(\nu)\rho(\nu)n_2 f(\nu)Sdx \quad (73)$$

なお, 式中の物理量の単位は $h\nu$: J , $B(\nu)\rho(\nu)n$: $\text{m}^{-3} \text{ s}^{-1}$, f : Hz^{-1} , Sdx : m^{-3} である。式(72), (73)それぞれを面積 S で割ったものが, 単位振動数あたりの光のエネルギー流束の変化 $dI(\nu)$ に寄与するから¹,

$$-dI(\nu) = h\nu B_{12}(\nu)\rho(\nu)n_1 f(\nu)dx - h\nu B_{21}(\nu)\rho(\nu)n_2 f(\nu)dx \quad (74)$$

となる。 $B_{12}(\nu)$ と $B_{21}(\nu)$ の間には式(67)の関係があり, また, エネルギー密度 $\rho(\nu)$ とエネルギー流束 $I(\nu)$ の間には

$$\rho(\nu) = \frac{I(\nu)}{c} \quad (75)$$

の関係があるから², 式(74)は次の形に変形することができる(式(67)を適用)。

$$-dI(\nu) = h\nu B_{12}(\nu)\frac{I(\nu)}{c}n_1 f(\nu)dx - h\nu B_{12}(\nu)\frac{I(\nu)}{c}\frac{g_1}{g_2}n_2 f(\nu)dx \quad (76)$$

これをさらに変形して得られる

$$-\frac{dI(\nu)}{I(\nu)} = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\nu)f(\nu)\left(n_1 - \frac{g_1}{g_2}n_2\right)dx \quad (77)$$

を $x=0 \sim l$ の範囲で積分すると (l は光の進行方向に沿って分子が存在する領域の長さ(光路長)),

¹ ある体積内の量を面積で割ると長さ方向に垂直な面の単位面積あたりの量になる。

² (流束) = (数密度) × (速度) である。

$$(\text{左辺}) = -\int_{x=0}^{x=l} \frac{dI(\nu)}{I(\nu)} = -\int_{x=0}^{x=l} d \ln I(\nu) = -\ln \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (78)$$

$$(\text{右辺}) = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\nu) f(\nu) \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \int_0^l dx = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\nu) f(\nu) \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) l \quad (79)$$

となるから,

$$-\ln \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\nu) f(\nu) \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) l \quad (80)$$

つまり,

$$-\frac{1}{l} \ln \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\nu) f(\nu) \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \quad (81)$$

を得る。式(80)の左辺は「吸光度¹」と呼ばれ、吸光度を光路長で割った式(81)の左辺が「吸光係数²」(単位: m^{-1})であり³、通常、 $\alpha(\nu)$ で表される⁴。したがって,

$$\alpha_{12}(\nu) = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\nu) f(\nu) \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \quad (82)$$

となる。室温条件では多くの場合、下位準位の数密度が上位準位よりもかなり高く、

$$n_1 \gg \frac{g_1}{g_2} n_2 \quad (83)$$

であるから、 $0 < \alpha_{12}(\nu)$ 、つまり、光は分子に吸収され減衰するが、

$$n_1 < \frac{g_1}{g_2} n_2 \quad (84)$$

となると(反転分布)、誘導放出が吸収にまさり、吸光係数が負となり、光が増幅されることになる⁵。これがレーザー⁶発振の原理である。式(82)の $\alpha_{12}(\nu)$ を $n_1 - (g_1/g_2)n_2$ で割ったものが「光吸収断面積」 $\sigma_{12}(\nu)$ (単位: m^2)であり、

$$\sigma_{12}(\nu) = \frac{\alpha_{12}(\nu)}{\left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right)} = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\nu) f(\nu) \quad (85)$$

¹ Green Book によると、厳密には、 $I(\nu)/I_0(\nu)$ の自然対数をとるものを **napierian absorbance** と呼び A_e で表し、常用対数をとるものを **decadic absorbance** と呼び A_{10} で表す。

² モル吸光係数と混同しないように注意。

³ Lambert-Beer の法則 $I = I_0 e^{-\alpha l}$ から、 $-(1/l)(I/I_0) = \alpha$ (α : 吸光係数)となることを思い出すとわかりやすい。

⁴ Green Book によると、厳密には、 $I(\nu)/I_0(\nu)$ の自然対数にもとづくものを **napierian absorption coefficient** と呼び α で表し、常用対数にもとづくものを **decadic absorption coefficient** と呼び a で表す。

⁵ 吸光係数が負のとき $dI(\nu)$ が正となるから、透過光強度が増すことになる。負の吸光係数を利得係数と呼ぶことがある。

⁶ レーザ(laser)は **light amplification by stimulated emission of radiation** の頭文字をとったものである。

と書くことができる¹。したがって、

$$\sigma_{12}(\nu) = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\nu) f(\nu) \quad (86)$$

が得られる($B_{12}(\nu)$ に波形関数は含まれていないが、 $\sigma_{12}(\nu)$ には波形関数が含まれている)。なお、 $B_{12}(\nu)$ は A_{21} と式(68)の関係で結ばれるから、式(86)は A_{21} を用いて次のように書くこともできる。

$$\sigma_{12}(\nu) = \frac{c^2}{8\pi\nu^2} \frac{g_2}{g_1} A_{21} f(\nu) = \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{g_2}{g_1} A_{21} f(\nu) \quad (87)$$

式(81)および式(86)により Lambert–Beer の法則を表すと、

$$I(\nu) = I_0(\nu) e^{-\sigma_{12}(\nu)[n_1 - (g_1/g_2)n_2]l} \quad (88)$$

となる。式(88)の指数部分の $-(g_2/g_1)n_2$ は誘導放出補正と呼ばれ、低温あるいは遷移エネルギーが大きい場合は無視できる。

テキストによっては、式(82)の右辺を

$$\alpha(\nu) = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\nu) f(\nu) n_1 - \frac{h\nu}{c} \frac{g_1}{g_2} B_{12}(\nu) f(\nu) n_2 \quad (89)$$

と2つの項に分けて書き、光吸収断面積 $\sigma_{12}(\nu)$ および誘導放出断面積 $\sigma_{21}(\nu)$ をそれぞれ、

$$\sigma_{12}(\nu) = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\nu) f(\nu) \quad (90)$$

および

$$\sigma_{21}(\nu) = \frac{h\nu}{c} \frac{g_1}{g_2} B_{12}(\nu) f(\nu) \quad (91)$$

と定義して、式(82)を

$$\alpha(\nu) = \sigma_{12}(\nu) n_1 - \sigma_{21}(\nu) n_2 \quad (92)$$

と表しているものもある(文献13)。

式中に現れた $B(\nu)f(\nu)$ という項が、 ν の関数である $B(\nu)$ と $f(\nu)$ の積のように見えるが、§0で記したように、本書の $B(\nu)$ は、 B 係数が ν の関数という意味ではなく、 ν で表記した B 係数という意味であるから、2準位間の遷移について、 $B(\nu)$ は ν によらず1つの数値であり、その遷移の(振動数の関数としての)スペクトル波形が $f(\nu)$ で表されている²。したがって、本書の Einstein 係数 $A(\nu)$ と $B(\nu)$ は $A(\nu_0)$ と $B(\nu_0)$ と考えてよい(ν_0 はスペクトルピークの振動数)。文献7は、波形

¹ Green Book は、この断面積が光吸収と誘導放出の両方の効果を含んでいることから、「正味の吸収断面積」(net absorption cross section)と呼んでいる。

² A 係数の場合も同様であり、 $A(\nu)$ は式中にあらわに ν を含んでいるが、1つの遷移について1つの数値があり、振動数の関数としてのスペクトル波形は $f(\nu)$ で表される。

関数を含めた

$$A_\nu = Af(\nu) \quad (93)$$

や

$$B_\nu = Bf(\nu) \quad (94)$$

という表記も存在することを紹介し(式(93)の A は本書の $A(\nu)$ に、式(94)の B は本書の $B(\nu)$ に該当)、 $f(\nu)$ は無次元ではないから、 A_ν と B_ν はそれぞれ A と B と次元が異なる点に注意するよう記している(A_ν は無次元であり、 B_ν の単位は $\text{J}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ である)。ただし、波形関数を含んでいるのに添字 ν を付けず、 A_ν と B_ν を A と B と書く(よくない慣習があると述べている。さらに混乱を招く書式として、 $Af(\nu_0)$ と $Bf(\nu_0)$ を A 係数と B 係数として記している場合も稀にあると記している。

ここまで振動数表記により式を展開してきたが、波長表記、波数表記、角振動数表記それぞれの場合の式を確認しておこう。式(72)から始めて式(86)に至った展開を見ると、どの表記を用いても、光吸収断面積が

$$\sigma_{12} = \frac{h\nu}{c} B_{12} f \quad (95)$$

の形になることがわかる(以下で証明)。右辺の物理量のうち表記に依存するのは B_{12} と f であるから、 B_{12} と f それぞれについて異なる表記間の式関係を考える必要がある。 B_{12} についてはすでに関係を得ており、式(52), (53), (54)をまとめて書くと、

$$B_{12}(\nu) = \frac{c}{\lambda^2} B_{12}(\lambda) = c B_{12}(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2\pi} B_{12}(\omega) \quad (96)$$

となる。一方、スペクトル波形関数については、§1で扱った4種の光のエネルギー密度 $\rho(\nu)$, $\rho(\lambda)$, $\rho(\tilde{\nu})$, $\rho(\omega)$ の間の関係(式(6), (15), (22))と同様に、

$$f(\nu)d\nu = f(\lambda)d\lambda = f(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = f(\omega)d\omega \quad (97)$$

が成り立ち、

$$f(\nu) = f(\lambda) \frac{d\lambda}{d\nu} = f(\tilde{\nu}) \frac{d\tilde{\nu}}{d\nu} = f(\omega) \frac{d\omega}{d\nu} \quad (98)$$

となるから、式(8), (14), (21)を適用すると、

$$f(\nu) = \frac{\lambda^2}{c} f(\lambda) = \frac{1}{c} f(\tilde{\nu}) = 2\pi f(\omega) \quad (99)$$

が得られる。式(96)と式(99)から(対応する辺々の積を作る)、

$$B_{12}(\nu)f(\nu) = B_{12}(\lambda)f(\lambda) = B_{12}(\tilde{\nu})f(\tilde{\nu}) = B_{12}(\omega)f(\omega) \quad (\text{単位: } \text{J}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-1}) \quad (100)$$

が成り立つので、式(95)に含まれている $B_{12}f$ は表記によらず同じ値になる。したがって、光吸収断面積は表記に依存せず、

$$\sigma_{12}(\nu) = \sigma_{12}(\lambda) = \sigma_{12}(\tilde{\nu}) = \sigma_{12}(\omega) \quad (\text{単位: } \text{m}^2) \quad (101)$$

となる¹。式(95)の因子 $h\nu/c$ を表記に合わせた物理量に書き換えれば、式(86)と同様に、光吸収断面積の式として、

$$\sigma_{12}(\lambda) = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\lambda) f(\lambda) = \frac{h}{\lambda} B_{12}(\lambda) f(\lambda) \quad (102)$$

$$\sigma_{12}(\tilde{\nu}) = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\tilde{\nu}) f(\tilde{\nu}) = h\tilde{\nu} B_{12}(\tilde{\nu}) f(\tilde{\nu}) \quad (103)$$

$$\sigma_{12}(\omega) = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\omega) f(\omega) = \frac{\hbar\omega}{c} B_{12}(\omega) f(\omega) \quad (104)$$

が得られる。また、式(101)を式(88)に適用すると、透過率について、

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} = \frac{I(\omega)}{I_0(\omega)} \quad (105)$$

が成り立つ²。

式(86)をスペクトル波形全体(たとえば、注目しているスペクトルピーク1本の範囲)で積分すると、

$$\int \sigma_{12}(\nu) d\nu = \int \frac{h\nu}{c} B_{12}(\nu) f(\nu) d\nu \quad (106)$$

となるが、スペクトル線幅が広くない場合は、波形以外の振動数をスペクトルピークの振動数 ν_0 で置き換えて積分の外に出すことができ³、

$$\int \sigma_{12}(\nu) d\nu \approx \frac{h\nu_0}{c} B_{12}(\nu_0) \int f(\nu) d\nu = \frac{h\nu_0}{c} B_{12}(\nu_0) \quad (\text{単位: } \text{m}^2 \text{ s}^{-1}) \quad (107)$$

を得る($f(\nu)$ は規格化された分布関数であるから積分値は1)。波長を変数とする場合は、式(102)を波長について積分した光吸収断面積として、

$$\int \sigma_{12}(\lambda) d\lambda = \int \frac{h}{\lambda} B_{12}(\lambda) f(\lambda) d\lambda \approx \frac{h}{\lambda_0} B_{12}(\lambda_0) \quad (\text{単位: } \text{m}^3) \quad (108)$$

が得られる(λ_0 はスペクトルピークの中心波長)。波数を変数とする場合は、式(103)を波数について積分して、

$$\int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int h\tilde{\nu} B_{12}(\tilde{\nu}) f(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \approx h\tilde{\nu}_0 B_{12}(\tilde{\nu}_0) \quad (\text{単位: } \text{m}) \quad (109)$$

となる。最後に、角振動数を変数とする場合は、式(104)から

$$\int \sigma_{12}(\omega) d\omega = \int \frac{\hbar\omega}{c} B_{12}(\omega) f(\omega) d\omega \approx \frac{\hbar\omega_0}{c} B_{12}(\omega_0) \quad (\text{単位: } \text{m}^2 \text{ s}^{-1}) \quad (110)$$

¹ 光吸収断面積が表記する物理量に依存すると混乱するので安心である。

² 透過率は実測量であるから、表記に依存すると混乱するので(これもまた)安心である。

³ 前述したように、 $B(\nu)$ はもともと、 ν の関数ではなく $B(\nu_0)$ に等しいと考えてよい。

が得られる¹。

式(107) ~ (110)を積分断面積と呼ばなかったのは、Green Book が「積分断面積」を以下のように定義しているからである。振動数を変数とする場合は、

$$\int \frac{\sigma_{12}(\nu)}{\nu} d\nu \quad (111)$$

と定義し、式(86)から、

$$\int \frac{\sigma_{12}(\nu)}{\nu} d\nu = \frac{h}{c} B_{12}(\nu_0) \quad (112)$$

を得る。波長を変数とする場合には、式(102)から

$$\int \frac{\sigma_{12}(\lambda)}{\lambda} d\lambda = \frac{h}{\lambda_0^2} B_{12}(\lambda_0) \quad (113)$$

が得られる。式(113)は式(112)と異なるものに見えるが、式(113)の右辺に式(52)を適用すると、

$$\frac{h}{\lambda_0^2} B_{12}(\lambda_0) = \frac{h}{c} B_{12}(\nu_0) \quad (114)$$

となり、式(112)と式(113)が等しいことがわかる。また、波数を変数とする場合は、式(103)から得られる

$$\int \frac{\sigma_{12}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = h B_{12}(\tilde{\nu}_0) \quad (115)$$

の右辺に式(53)を適用すると、

$$h B_{12}(\tilde{\nu}_0) = \frac{h}{c} B_{12}(\nu_0) \quad (116)$$

となるから、式(115)も式(112)に等しい。さらに、角振動数を変数とする場合も、式(104)と式(54)を用いて、

$$\int \frac{\sigma_{12}(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{\hbar}{c} B_{12}(\omega_0) = \frac{h}{c} B_{12}(\nu_0) \quad (117)$$

となるから、

$$\int \frac{\sigma_{12}(\nu)}{\nu} d\nu = \int \frac{\sigma_{12}(\lambda)}{\lambda} d\lambda = \int \frac{\sigma_{12}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \int \frac{\sigma_{12}(\omega)}{\omega} d\omega \quad (118)$$

が成り立ち、変数によらず積分値が断面積 (m²) の次元をもち同じ値になる。(これに対して、式(107)は m² s⁻¹、式(108)は m³、式(109)は m、式(110)は m² s⁻¹ という単位をもつ。)

式(86)は別の視点(衝突論的な考え方)でも導出することができる。光吸収が光吸収断面積内への光子の衝突によって起こると考えれば、式(119)の衝突頻度(単位時間、単位体積あたりの衝突回数)は、光子の流束(エネルギー流束ではなく個数の流束)に光吸収断面積と分子の

¹ 光吸収断面積は表記によらず同じ値であるが、積分値は積分する座標(軸)の次元が異なるので同じにはならない(単位が異なるから同じ値にはならない)。

数密度をかけても得られるはずである¹。まず、流束は(速度)×(数密度)で与えられるから、光子の流束(単位： $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$)は

$$c \times \frac{\rho(\nu)\Delta\nu}{h\nu} \quad (120)$$

で与えられる(c が速度で、それ以外が光子の数密度)。ここで、 $\Delta\nu$ はスペクトルピークの(振動数単位での)線幅である(図7左)。 $\rho(\nu)$ が単位振動数あたりのエネルギー密度であるから、 $\rho(\nu)$ に注目しているスペクトルピークの振動数幅(典型値は半値全幅(FWHM²))をかけた $\rho(\nu)\Delta\nu$ がエネルギー密度(J m^{-3})を与え、それを光子1個のエネルギー($h\nu$)で割ることで数密度になっている。別の見方をすると、 $\Delta\nu$ という幅は上述したスペクトル波形 $f(\nu)$ の面積(= 1)を幅 $\Delta\nu$ の矩形(長方形)で書き換えたときの幅とみなすこともできる(図7右および付録2参照)。その矩形(面積が1で幅が $\Delta\nu$)の高さは $1/\Delta\nu$ となるから、スペクトル波形を $f(\nu)=1/\Delta\nu$ 高さの矩形とみなすことに相当する。したがって、式(120)は

$$\frac{c\rho(\nu)}{h\nu f(\nu)} \quad (121)$$

と書くことができる。式(121)に光吸収断面積 $\sigma_{12}(\nu)$ と分子の数密度 n_1 をかけたものは、§4で示した(たとえば、式(55))、単位時間、単位体積あたりに光子と分子が衝突して光吸収を起こす頻度(単位： $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)

$$B_{12}(\nu)\rho(\nu)n_1 \quad (119)$$

に等しいから³,

$$\frac{c\rho(\nu)}{h\nu f(\nu)}\sigma_{12}(\nu)n_1 = B_{12}(\nu)\rho(\nu)n_1 \quad (122)$$

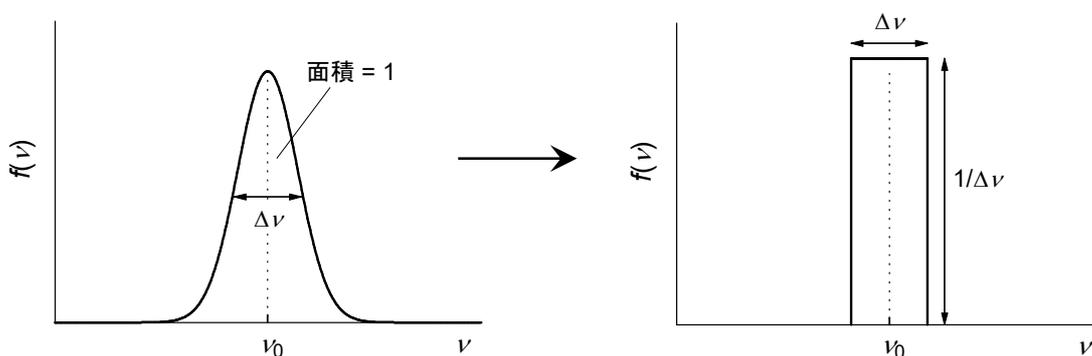


図7. スペクトル波形の矩形への置き換え

¹ (衝突頻度 $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$) = (入射粒子密度 m^{-3}) × (相対速度 m s^{-1}) × (衝突断面積 m^2) × (標的数密度 m^{-3})
= (入射流束 $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) × (衝突断面積 m^2) × (標的数密度 m^{-3}) である。

² full width at half maximum の略称である。

³ 誘導放出の場合は $B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot n_2$ である。

が成り立ち、これより式(86)とまったく同じ式

$$\sigma_{12}(\nu) = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\nu) f(\nu) \quad (123)$$

が得られる。波長で表記する場合は、式(122)が

$$\frac{c\rho(\lambda)}{h\nu f(\lambda)} \sigma_{12}(\lambda) n_1 = B_{12}(\lambda) \rho(\lambda) n_1 \quad (124)$$

の形になり、式(102)と同じ式

$$\sigma_{12}(\lambda) = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\lambda) f(\lambda) = \frac{h}{\lambda} B_{12}(\lambda) f(\lambda) \quad (125)$$

が得られる。

§6 データベースで用いられているスペクトル線強度と光吸収断面積の関係

光吸収スペクトルデータベースである HITRAN¹(**high-resolution transmission molecular absorption database**)は主に赤外領域の高分解能吸収スペクトルデータを公開している非常に有益なデータベースである。HITRAN は吸収スペクトル線の積分強度 S_{12} を spectral line intensity(スペクトル線強度)あるいは line strength(線強度)と呼び²、次式で定義している³。

$$S_{12} = \frac{h\tilde{\nu}_0}{c} B(\nu_0) \frac{n_1}{N} \left(1 - \frac{g_1 n_2}{g_2 n_1} \right) \quad (126)$$

ここで、 N は全分子数密度($n_1 + n_2$)であり、HITRAN が採用している CGS 単位系での N の単位は cm^{-3} である。以下の議論で用いやすいように、式(126)を少し変形して、

$$S_{12} = \frac{h\tilde{\nu}_0}{c} B(\nu_0) \frac{1}{N} \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \quad (127)$$

としておく。 S_{12} の単位は(n_1 , n_2 , N はすべて同じ単位なので、 S_{12} の単位は $h\tilde{\nu}_0 B(\nu_0)/c$ の部分の単位と同じである)、

$$\frac{(\text{erg s})(\text{cm}^{-1})(\text{erg}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-2})}{\text{cm s}^{-1}} = \text{cm} \quad (128)$$

となるが⁴、HITRAN が Guide for Unit Conversion として配布している資料(文献4)には、

¹ 有用な web サイトは複数ある。(URL を以下に記す)

<https://www.cfa.harvard.edu/hitran/>

<http://hitran.org/>

<http://hitran.iao.ru/>

² 文献7は p. 290 で effective integrated cross section または integrated effective cross section とも呼んでいる。

³ スペクトルピーク位置には波数を用い、 B 定数は振動数表記を用いるというかなり変則的な定義であるが、伝統的にこの式が定義として採用されているので仕方がない。文献7は p. 290 で、この S_{12} の変則的な単位は大きな悩みの種(major headache)であると述べている。なお、文献3, Appendix A.1. (pp. 708 ~ 710)の中で用いられている文字が本書と異なるので、対応する物理量を本書で用いている文字に置き換えた。

⁴ $\text{erg} = 10^{-7} \text{ J}$

「HITRAN の(S_{12})単位は大気の透過率計算への応用を念頭に置いて構築されたものであるから、wavenumber per column density¹としての単位 $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$ で書き、等価な $\text{cm}/\text{molecule}$ に単純化すべきでない」と書かれている²。 S_{12} は波数に対して描いたスペクトルを積分して得られるものであり³、断面積(cm^2)を波数(cm^{-1})で積分した結果が長さ(cm)の単位をもつことから、光吸収断面積を波数について積分した式(109)と同じものと考えてしまいがちであるが、 S_{12} は式(109)と同じではない。以下で、HITRAN のスペクトル線強度 S_{12} の単位の意味と光吸収断面積 σ_{12} との関係を考えてみよう。

式(127)は波数 $\tilde{\nu}_0$ と振動数 ν_0 の両方を用いた表記になっているので、波数に統一しておこう。式(53)の関係から、

$$B(\nu_0) = cB(\tilde{\nu}_0) \quad (129)$$

となるので、これを式(127)に代入すると、

$$S_{12} = h\tilde{\nu}_0 B(\tilde{\nu}_0) \frac{1}{N} \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \quad (130)$$

が得られる。式(130)右辺にある $h\tilde{\nu}_0 B(\tilde{\nu}_0)$ は式(109)の $\int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ と同じものであるから、式(130)に式(109)を適用すると、 S_{12} と $\int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ の関係を与える式

$$S_{12} = \frac{1}{N} \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (131)$$

が得られる。 S_{12} と $\int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ はいずれも長さの単位をもつが、 S_{12} が $\int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ と異なることは式(131)から明らかである。ただ、

$$n_1 \gg \frac{g_1}{g_2} n_2 \quad (132)$$

が成り立ち、誘導放出が無視できる場合には、

$$\frac{1}{N} \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \approx \frac{n_1}{N} \approx 1 \quad (133)$$

より、 $S_{12} \approx \int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ と近似できることが、 S_{12} と $\int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ が同じものであるという誤解を生む原因になっている。なお、 S_{12} は

¹ たとえば、断面積が S 、長さが l の物体(体積: Sl)の質量が m であるとき、密度 ρ が $\rho = m/Sl$ であり、 $\rho l = m/S$ という量が column density である。また、体積 Sl の中に個数 Z の分子があるとき、数密度 N は $N = Z/Sl$ であり、column density は $Nl = Z/S$ である。つまり、column density は体積内の量を断面に射影した(密度を長さ方向に積分した)単位面積あたりの量といえる。「柱密度」と訳されることもあるが「面密度」の方がわかりやすい。

² 原文は「It should be recalled that the HITRAN units were constructed with application to atmospheric transmission calculations in mind, hence the emphasis on writing the units as wavenumber per column density and not simplifying it to the equivalent cm/molecule.」である。筆者はこの注意文を初めて読んだとき、「そう言われても、 $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^2)$ を変形すれば $\text{cm}/\text{molecule}$ になるから、 $\text{cm}/\text{molecule}$ と等価であると考えてはいけぬ理由がわからない」と思った。

³ 積分されているのでスペクトル波形関数 $f(\tilde{\nu})$ は含まれていない。

$$S_{12} = S_{12} \int f(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int S_{12} f(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (134)$$

と表すことができるので、式(134)を式(131)に代入すると、

$$\int S_{12} f(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{1}{N} \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (135)$$

となり、両辺の対応部分を抜き出すと、 S_{12} と $\sigma_{12}(\tilde{\nu})$ の間の関係として

$$S_{12} f(\tilde{\nu}) = \sigma_{12}(\tilde{\nu}) \frac{1}{N} \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \quad (136)$$

が得られる。式(136)の左辺にはスペクトル波形関数 $f(\tilde{\nu})$ があるが、右辺にはあらわには見えない。しかし、式(103)からわかるように、 $f(\tilde{\nu})$ は光吸収断面積 $\sigma_{12}(\tilde{\nu})$ の中に含まれている。

吸光係数を表す式(81)の左辺に式(105)を、右辺に式(100), (101), (103)を適用すると、式(81)を波数表記に変換した式

$$-\frac{1}{l} \ln \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} = \sigma_{12}(\tilde{\nu}) \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \quad (137)$$

が得られる。式(137)の両辺を波数で積分すると、

$$-\frac{1}{l} \int \ln \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} d\tilde{\nu} = \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (138)$$

となり、これより

$$\int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = -\frac{1}{[n_1 - (g_1/g_2)n_2]l} \int \ln \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} d\tilde{\nu} \quad (139)$$

を得る。また、式(137)を Lambert-Beer 式の形に書き換えると、

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) e^{-\sigma_{12}(\tilde{\nu}) [n_1 - (g_1/g_2)n_2] l} \quad (140)$$

となる(式(140)は式(88)の波数表記版である)。

一方、式(81)、すなわち、式(137)の両辺を N で割ると、

$$-\frac{1}{Nl} \ln \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} = \sigma_{12}(\tilde{\nu}) \frac{1}{N} \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \quad (141)$$

となり、式(141)の両辺を波数で積分すると、

$$-\frac{1}{Nl} \int \ln \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} d\tilde{\nu} = \int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) \frac{1}{N} \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) d\tilde{\nu} \quad (142)-1$$

$$= \frac{1}{N} \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = S_{12} \quad (142)-2$$

となるから(式(131)),

$$S_{12} = -\frac{1}{Nl} \int \ln \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} d\tilde{\nu} \quad (143)$$

が成り立つ¹。式(143)に式(134)を適用した次式

$$\int S_{12} f(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = -\frac{1}{Nl} \int \ln \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} d\tilde{\nu} \quad (144)$$

の両辺から対応する部分を抜き出すと,

$$S_{12} f(\tilde{\nu}) = -\frac{1}{Nl} \ln \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} \quad (145)$$

が得られ, これを Lambert–Beer 式の形に書き換えると,

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) e^{-S_{12} f(\tilde{\nu}) Nl} \quad (146)$$

となる。(式(146)は式(140)に式(136)を適用しても得られる。)

S_{12} と $\int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ の相違は式(143)と式(139)によく表れている。吸光度の波数積分値を Nl で割ったものが S_{12} であり, $[n_1 - (g_1/g_2)n_2]l$ で割ったものが $\int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ である。 S_{12} は遷移にかかわる2準位の数密度の関係 $[n_1 - (g_1/g_2)n_2]$ ではなく, 全分子数密度 N で Lambert–Beer 則を表すことを可能にしている(式(146))²。

HITRAN が「 S_{12} の単位は wavenumber per column density, つまり, $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$ 」と述べている意味は式(143)から明らかであり, 積分 $-\int \ln[I(\tilde{\nu})/I_0(\tilde{\nu})] d\tilde{\nu}$ が wavenumber の単位 cm^{-1} をもち, column density である Nl が単位 molecule cm^{-2} をもつから, S_{12} はまさしく wavenumber per column density として $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$ という単位をもつのである。また, 「 S_{12} の単位を $\text{cm}/\text{molecule}$ に単純化してはならない」という指摘は, S_{12} を integrated cross section である $\int \sigma_{12}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ と同一視しないための注意である。

HITRAN 以外にも光吸収スペクトルのデータベースとして有名なものに Jet Propulsion

¹ 文献7は, この積分を(波数 $\tilde{\nu}$ ではなく)振動数 ν で行ったものを「 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ という単位をもつ SI 単位に従った S_{12} 」としているが, 「残念なことにまず見かけない」(these are unfortunately almost never encountered)と述べている。

² 吸収光路に温度分布があると, $[n_1 - (g_1/g_2)n_2]$ は不明であるが N は既知である。

Laboratory (JPL)¹や Cologne Database for Molecular Spectroscopy (CDMS)²などがあり、JPL は line intensity を次式で定義している(文献5)³。

$$S'_{12} = \frac{8\pi^3\nu_0}{3hc} R^2 \frac{(e^{-E_1/kT} - e^{-E_2/kT})}{Q} \quad (147)$$

なお、 E_i は準位 i のエネルギーであり、 Q は分配関数である。一見ただけでは、式(147)と式(130)の関係がわからないので、式(147)を変形してみよう。表1の振動数表記の $B_{12}(\nu)$ の式

$$B_{12}(\nu) = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{1}{g_1} R^2 \quad (148)$$

を用いると、式(147)の前半部の因子は

$$\frac{8\pi^3\nu_0}{3hc} R^2 = \frac{h\nu_0}{c} B_{12}(\nu_0) g_1 \quad (149)$$

と書くことができる。また、Boltzmann 分布式、

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{Q} \quad (150)$$

より、

$$\frac{e^{-E_i/kT}}{Q} = \frac{1}{N} \frac{n_i}{g_i} \quad (151)$$

であるから、式(147)の後半部の因子は

$$\frac{e^{-E_1/kT} - e^{-E_2/kT}}{Q} = \frac{1}{N} \left(\frac{n_1}{g_1} - \frac{n_2}{g_2} \right) \quad (152)$$

と表される。式(149)と式(152)を式(147)に代入すると、

$$S'_{12} = \frac{h\nu_0}{c} B_{12}(\nu_0) \frac{g_1}{N} \left(\frac{n_1}{g_1} - \frac{n_2}{g_2} \right) \quad (153)-1$$

$$= \frac{h\nu_0}{c} B_{12}(\nu_0) \frac{1}{N} \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \quad (153)-2$$

となるが、さらに変形して($\nu_0 = c\tilde{\nu}_0$ と式(129)を適用)

$$S'_{12} = hc\tilde{\nu}_0 B_{12}(\tilde{\nu}_0) \frac{1}{N} \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \quad (154)$$

¹ JPL はカリフォルニア工科大学(米国)の研究機関の名称。URL は <http://spec.jpl.nasa.gov/home.html>

² URL は <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/>

³ 文献で用いられている文字を本書で用いている文字に置き換えた。また、前出の S_{12} と区別するために S'_{12} と記す。

に至る。式(154)と式(130)の違いは光速 c の有無だけであり、

$$S'_{12} = cS_{12} \quad (155)$$

であるから、 S'_{12} の単位は、CGS 単位系であれば $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 、MKS 単位系であれば $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ となる。式(155)から

$$S_{12} = \frac{S'_{12}}{c} \quad (156)$$

となるから、JPL あるいは CDMS のスペクトル線強度 S'_{12} の数値を HITRAN の単位での S_{12} の数値に換算するには、光速 c で割ればよい。この点については、HITRAN と JPL の双方が換算方法を示しており(文献4, 5)、「JPL(あるいは CDMS)の数値を HITRAN の数値に換算するには光速に関係する $2.997\,924\,58 \times 10^{18}$ で割ればよい」と述べている。 $2.997\,924\,58 \times 10^{18}$ という数値のオーダーが m 単位の光速でも cm 単位の光速でもないので少々戸惑うが¹、JPL と CDMS のスペクトル線強度 S'_{12} の単位が ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ではなく) $\text{nm}^2 \text{MHz}$ であることに注意する必要がある。そこで、 $\text{nm}^2 \text{MHz}$ を cm, g, s 系で表すと、

$$\text{nm}^2 \text{MHz} = (10^{-14} \text{cm}^2)(10^6 \text{s}^{-1}) = \frac{1}{10^8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \quad (157)$$

であり、これをさらに cm s^{-1} 単位の光速 $2.997\,924\,58 \times 10^{10}$ で割るから(式(156))、全体として $2.997\,924\,58 \times 10^{18}$ で割ればよいのである。

式(143)を導出する際に式(137)の両辺を N で割ったのと同様に、式(81)の両辺を N で割ると、

$$-\frac{1}{Nl} \ln \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \frac{h\nu}{c} B_{12}(\nu) f(\nu) \frac{1}{N} \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) \quad (158)$$

となり、両辺を振動数で積分して式(153)を利用すると、

$$S'_{12} = -\frac{1}{Nl} \int \ln \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} d\nu \quad (159)$$

が得られる。透過率は表記にはよらないので(式(105))、式(143)と式(159)の比較から、HITRAN の S_{12} と JPL や CDMS の S'_{12} の相違は吸光係数を積分する変数が波数 $\tilde{\nu}$ であるか振動数 ν であるかの違いであることがわかる ($\nu = c\tilde{\nu}$ の係数 c が式(156)の右辺分母の根拠である)。

¹ 光速に関係するとはいえ、因子 10^{18} の由来は容易にはわからない(のではないだろうか)。

付録1. CGS esu 単位系の式から MKSA 単位系の式への変換

A 係数や B 係数の式を電磁気学の MKSA 単位系の式で表現すると、分母に $4\pi\epsilon_0$ が入る理由を以下に示す。B 係数を例に考えると、CGS esu 系で表された式は次の形(式(69))となる。

$$B_{21}(\nu) = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{1}{g_2} R^2 \quad (160)$$

これを数値方程式¹とみなし、CGS esu 系の量は上式の文字のまま、MKSA 系の量にはプライム記号(')を付けて表記すると、単位を有する量の間関係として以下の式が成り立つ。

$$B_{21}(\nu) \cdot \text{erg}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-2} = B'_{21}(\nu) \cdot \text{J}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-2} \rightarrow B_{21}(\nu) = B'_{21}(\nu) \cdot \left(\frac{\text{J}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-2}}{\text{erg}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-2}} \right) = \frac{1}{10} B'_{21}(\nu) \quad (161)$$

$$h \cdot \text{erg s} = h' \cdot \text{J s} \rightarrow h = h' \cdot \left(\frac{\text{J s}}{\text{erg s}} \right) = 10^7 \times h' \quad (162)$$

$$R \cdot \text{esu cm} = R' \cdot \text{C m} \rightarrow R = R' \cdot \left(\frac{\text{C m}}{\text{esu cm}} \right) = 10 \times \delta \zeta_0 R' \quad (163)$$

ここで、電荷の単位 C と esu の間の換算 $C = (\delta \zeta_0 / 10) \text{esu}$ を用いた。 ζ_0 は cm s^{-1} 単位の光速の数値(無次元数)であり、その値は $2.997\,924\,58 \times 10^{10}$ である。

2019年5月20日に SI 単位が再定義されるまでは、真空の透磁率 μ_0 は $4\pi \times 10^7 \text{NA}^{-2}$ という定義値であったが、再定義後は11桁目に不確かさをもつ測定値 $(1.256\,637\,062\,12(19) \times 10^{-6} \text{NA}^{-2})$ となった。 μ_0 を

$$\mu_0 = 4\pi \delta^2 \times 10^{-7} \text{NA}^{-2} \quad (164)$$

と表すと、 δ^2 の範囲は

$$0.999\,999\,9990 < \delta^2 < 1.000\,000\,0010 \quad (165)$$

となる²。式(165)の δ が C と esu の換算係数に現れた δ である。

式(161), (162), (163)を式(160)に代入すると、

$$\frac{1}{10} B'_{21}(\nu) = \left(\frac{8\pi^3}{3h'^2} \frac{1}{g_2} R'^2 \right) \cdot \left(\frac{10^2 \times \delta^2 \zeta_0^2}{10^{14}} \right) \quad (166)$$

となり、整理すると、

$$B'_{21}(\nu) = \left(\frac{8\pi^3}{3h'^2} \frac{1}{g_2} R'^2 \right) \cdot \left(\frac{\delta^2 \zeta_0^2}{10^{11}} \right) \quad (167)$$

¹ 通常、式中の文字は物理量(数値 × 単位)に対応するが、数値方程式の場合、各文字は数値にのみ対応し、単位を含んでいない。

² 有効数字が10桁を超えるような測定や計算でない限り、 $\delta=1$ として扱ってよい。

が得られる。最終的に MKSA 系での表現に変換することが目的であるから、 m s^{-1} 単位的光速の数値($2.997\,924\,58 \times 10^8$)を c_0 で表すと¹、 ζ_0 は

$$\zeta_0 = 10^2 \times c_0 \quad (168)$$

と置き換えられ、MKSA 系での関係式

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \quad (169)$$

を用いると(ε_0 は真空の誘電率、 μ_0 は真空の透磁率)

$$\zeta_0^2 = 10^4 \times c_0^2 = \frac{10^4}{\varepsilon_0 \mu_0} \quad (170)$$

となる。MKSA 系で単位 N A^{-1} をもつ真空の透磁率 μ_0 の数値 $4\pi \delta^2 \times 10^{-7}$ (式(164))を式(170)に代入すると²、

$$\zeta_0^2 = \frac{10^{11}}{4\pi \delta^2 \varepsilon_0} \quad (171)$$

が得られる。これを、式(167)に適用すると、

$$B'_{21}(\nu) = \frac{8\pi^3}{3h'^2 (4\pi\varepsilon_0) g_2} \frac{1}{R'^2} \quad (172)$$

となり、CGS esu 単位系で書かれた式(160)の右辺分母に $4\pi\varepsilon_0$ が入った形として MKSA 単位系での表現が得られる。

¹ ここでは c_0 は数値(無次元数)であるが、最終的に MKSA 系での光速として m s^{-1} の単位をもつときの数値として扱うという意味である。

² ここでは μ_0 は数値(無次元数)であるが、最終的に MKSA 系での真空の透磁率として N A^{-1} の単位をもつときの数値として扱うという意味である。

付録2. スペクトル波形の矩形への置き換え

図7でスペクトル波形の矩形への置き換えを行ったが、スペクトルの半値全幅を横幅として矩形に置き換えるとき、矩形の高さが元のスペクトルの高さとの程度異なるか見積もってみよう。スペクトル波形関数 $f(\nu)$ が Gauss 関数(正規分布関数)であるとする¹,

$$f(\nu) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} e^{-a(\nu-\nu_0)^2} \quad (173)$$

と表すことができる²(図8)。なお、右辺係数の $(a/\pi)^{1/2}$ は、スペクトルの最大値であると同時に、スペクトル面積を1に規格化するための定数である。つまり、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu) d\nu = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a(\nu-\nu_0)^2} d\nu = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} = 1 \quad (174)$$

である。式(173)がピーク高さの半分の高さになるとき、

$$\frac{1}{2} = e^{-a(\nu-\nu_0)^2} \quad (175)$$

となるから、これを变形して

$$\ln 2 = a(\nu-\nu_0)^2 \quad (176)$$

から、

$$\nu = \nu_0 \pm \left(\frac{\ln 2}{a}\right)^{1/2} \quad (177)$$

が得られる。したがって、波形の半値全幅は $\Delta\nu = 2(\ln 2/a)^{1/2}$ となる。この幅をもつ面積1の矩形の高さは $(a/\ln 2)^{1/2}/2$ であるから、元の Gauss 波形関数のピーク高さと矩形に置き換えた波形の高さの比は、

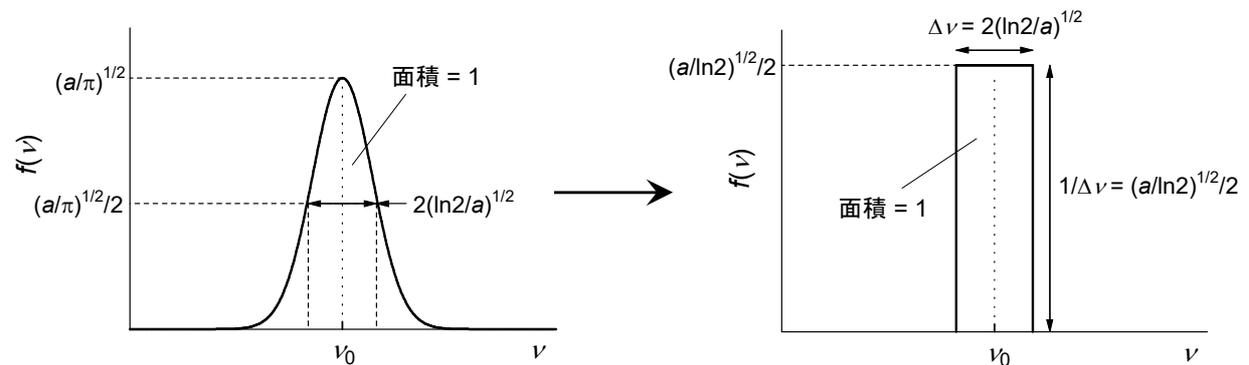


図8. スペクトル波形(Gauss)の矩形への置き換え

¹ スペクトル波形の近似関数としては、Gauss(ガウス)関数以外に Lorentz(ローレンツ)関数や Voigt(フォークト)関数などがある。

² a が $\text{Hz}^{-2} = \text{s}^2$ の単位をもつので、 $f(\nu)$ の単位は $\text{Hz}^{-1} = \text{s}$ である。

$$\frac{f(\nu_0)}{(1/\Delta\nu)} = f(\nu_0) \cdot \Delta\nu = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \bigg/ \frac{1}{2} \left(\frac{a}{\ln 2}\right)^{1/2} = 2 \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\ln 2}{a}\right)^{1/2} = 2 \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} = 0.939 \quad (178)$$

となり、Gauss 波形関数とその半値全幅をもつ矩形に置き換えた場合、ピーク高さは元の Gauss 波形関数の高さよりもわずかに6%だけ低い。したがって、Gaussian 波形の場合、半値全幅はスペクトルの線幅 $\Delta\nu$ の値としてきわめて妥当な量であるといえる。また、式(178)より、面積が1の Gaussian 波形関数のピーク高さ $f(\nu_0)$ とスペクトルの半値全幅 $\Delta\nu$ との積は

$$f(\nu_0) \cdot \Delta\nu = 2 \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} = 0.939 \quad (\text{Gauss}) \quad (179)$$

となる。式(179)の値は半値全幅 $\Delta\nu$ の大きさにも単位にもよらず一定であるから、Gauss 波形関数(面積1)のピーク値は、半値全幅が既知であれば、次式

$$f(\nu_0) = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right)^{1/2} \bigg/ \Delta\nu = \frac{0.939}{\Delta\nu} \quad (180)$$

で与えられる。

スペクトル波形関数を Lorentz 関数とみなす場合、ピーク面積が1の波形を

$$f(\nu) = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right) \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2} \quad (181)$$

と表すことができる。この波形のピーク高さは

$$f(\nu_0) = \frac{1}{\pi\gamma} \quad (182)$$

である。式(181)の値がピーク高さの半分になるのは、 $\nu = \nu_0 \pm \gamma$ のときであることは容易にわかり、半値全幅は $\Delta\nu = 2\gamma$ である。 2γ の半値全幅をもつ面積1の矩形の高さは $1/(2\gamma)$ であるから、元の Lorentz 波形関数のピーク高さ $f(\nu_0)$ と矩形に置き換えた波形の高さの比は

$$\frac{f(\nu_0)}{(1/\Delta\nu)} = f(\nu_0) \cdot \Delta\nu = \left(\frac{1}{\pi\gamma}\right) \bigg/ \left(\frac{1}{2\gamma}\right) = \frac{2}{\pi} = 0.637 \quad (183)$$

となる。式(183)より、Lorentz 波形関数のピーク高さ $f(\nu_0)$ とスペクトルの半値全幅 $\Delta\nu$ との積は

$$f(\nu_0) \cdot \Delta\nu = \frac{2}{\pi} = 0.637 \quad (\text{Lorentz}) \quad (184)$$

となる。式(184)の値も半値全幅 $\Delta\nu$ の大きさにも単位にもよらず一定であるから、Lorentz 波

形関数(面積1)のピーク値は, 半値全幅が既知であれば, 次式

$$f(\nu_0) = \left(\frac{2}{\pi}\right) / \Delta\nu = \frac{0.637}{\Delta\nu} \quad (185)$$

で与えられる。

付録3. 振動子強度

スペクトル線の強度を表す物理量として、主に原子分光学者や天文学者が、古くから好んで使用してきた「振動子強度」(oscillator strength)がある¹。原子スペクトルについては、Einstein による、光吸収、光放出、誘導放出に関する定式化(1916年)以前に、古典電子論にもとづいて原子の光吸収断面積 σ' が定式化されていた²。それが次式である。

$$\sigma' = \frac{\pi e^2}{mc} \quad (186)$$

ここで、 e は電気素量(電子の電荷の大きさ)、 m は電子の質量、 c は光速であり、式(186)は Gauss 単位系(CGS esu 単位系)で表した式である³。なお、 σ' の単位は $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ である⁴。この断面積は、光吸収断面積の積分値(式(107), 単位: $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

$$\int \sigma_{12}(\nu) d\nu = \frac{h\nu_0}{c} B_{12}(\nu_0) \quad (187)$$

に対応する量である。振動子強度は量子論的な光吸収断面積の積分(式(187))と古典論的な光吸収断面積(式(186))の比として定義される。光吸収遷移($2 \leftarrow 1$)の振動子強度 f_{12} は

$$f_{12} \equiv \frac{\int \sigma_{12}(\nu) d\nu}{\sigma'} = \frac{mc}{\pi e^2} \int \sigma_{12}(\nu) d\nu \quad (188)$$

であるから、

$$f_{12} = \frac{mh\nu_0}{\pi e^2} B_{12}(\nu_0) \quad (189)$$

となる。式(68)により、 B 係数を A 係数に置き換えると、

$$f_{12} = \frac{mc^3}{8\pi^2 e^2 \nu_0^2} \frac{g_2}{g_1} A_{21} \quad (190)$$

が得られる。式(189)に式(70)あるいは式(190)に式(43)を代入して、

$$f_{12} = \frac{8\pi^2 m \nu_0}{3he^2} \frac{1}{g_1} R^2 \quad (191)$$

¹ f -value(f 値)と呼ばれることもある。(文献6によると)振動子強度は Drude(文献9)が導入し、Pauli(文献10)が「振動子強度」という名称を与えた。

² 調和振動子とみなした原子核と電子の対が光(電磁波)との相互作用によって光を吸収するときの遷移確率を定式化したものである。また、断面積という名称であるが、厳密には、周波数(ν)の関数としての断面積を周波数に関して積分した量である。

³ MKSA 単位系で表すと $e^2/(4\epsilon_0 mc)$ となり、値は $2.654 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ である。

⁴ Gauss 単位系(CGS esu 単位系)での単位は $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、数値は $\sigma' = 2.654 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であるが、次元がわかりやすいように m, kg, s 系で表した。

を得る¹。一方、発光遷移(2→1)の振動子強度 f_{21} は式(91)の積分値である

$$\int \sigma_{21}(\nu) d\nu = \frac{h\nu_0}{c} \frac{g_1}{g_2} B_{12}(\nu_0) \quad (192)$$

と式(186)の比

$$f_{21} = \frac{mh\nu_0}{\pi e^2} \frac{g_1}{g_2} B_{12}(\nu_0) \quad (193)$$

で与えられる。式(193)に式(68)を代入すると、

$$f_{21} = \frac{mc^3}{8\pi^2 e^2 \nu_0^2} A_{21} \quad (194)$$

となる。式(193)に式(70)あるいは式(194)に式(43)を代入して、

$$f_{21} = \frac{8\pi^2 m \nu_0}{3he^2} \frac{1}{g_2} R^2 \quad (195)$$

を得る。式(186), 式(187), 式(192)の次元がすべて同じであるから、振動子強度は無次元数である。また、振動子強度の値は電磁気学の単位系には依存しない²。したがって、振動子強度は異なる系(原子や分子)の間の遷移強度を比較するのに便利な物理量である。厳密には、振動子強度の式中の遷移周波数 ν_0 は

$$\nu_0 = \frac{E(\text{終準位}) - E(\text{始準位})}{h} \quad (196)$$

で定義され、光吸収では $\nu_0 > 0$ 、発光では $\nu_0 < 0$ であるから、 $f_{12} > 0$ および $f_{21} < 0$ となる。また、式(191)および式(195)から、 f_{12} と f_{21} の間には

$$g_1 f_{12} = g_2 f_{21} \quad (197)$$

の関係がある(符号を考慮すれば、 $g_1 f_{12} = -g_2 f_{21}$ となる)。

文献6には、古典電子論による振動子強度が次式

$$\sigma' = \frac{\pi e^2}{2mc\epsilon_0} g(\omega_0 - \omega) \quad (198)$$

で表されている。式(186)と式(198)の違いを確認しておこう。式(198)には遷移の波形を考慮するスペクトル波形関数 $g(\omega_0 - \omega)$ が含まれているから、式(186)に波形関数 $f(\nu) \equiv g(\nu_0 - \nu)$ を導入すると、

¹ ほぼすべての成書が振動子強度を f で表しているのが、本書でも f で表すが、スペクトル波形関数と混同しないように注意する必要がある。

² 振動子強度の式の分母に e^2 があるが、 R^2 に e^2 が含まれているので、単位系を変えても式の形は変わらない。

$$\sigma' = \frac{\pi e^2}{mc} f(\nu) = \frac{\pi e^2}{mc} g(\nu_0 - \nu) \quad (\text{Gauss}) \quad (199)$$

となる。式(199)は Gauss 単位系で、式(198)は MKSA 単位系で書かれているから、式(199)を MKSA 単位系の式に書き換える。Gauss 単位系から MKSA 単位系への書き換えは、 $e \rightarrow e/\sqrt{4\pi\epsilon_0}$ と置き換えればよいから、式(199)より

$$\sigma' = \frac{e^2}{4mc\epsilon_0} g(\nu_0 - \nu) \quad (\text{MKSA}) \quad (200)$$

が得られる。振動数表記の波形関数と角振動数表記の波形関数の関係は式(99)より、

$$f(\nu) = g(\nu_0 - \nu) = 2\pi g(\omega_0 - \omega) = 2\pi f(\omega) \quad (201)$$

であるから、式(201)を式(200)に代入して、式(198)

$$\sigma' = \frac{\pi e^2}{2mc\epsilon_0} g(\omega_0 - \omega) \quad (\text{MKSA}) \quad (202)$$

が得られる。なお、式(198)と式(199)の単位は断面積そのもの(m²)であり、式(86)を式(199)で割れば、式(189)が得られる。

振動子強度は遷移確率の目安として用いられるが、遷移確率そのものではない。光吸収の場合、遷移確率は Einstein の B 係数で表されるが、 B 係数と振動子強度 f_{12} の間には式(189)の関係があり、振動数、波長、波数、角振動数表記の順に B 係数を振動子強度で表すと、

$$B_{12}(\nu_0) = \frac{\pi e^2}{mh\nu_0} f_{12} \quad (203)$$

$$B_{12}(\lambda_0) = \frac{\pi e^2 \lambda_0^3}{mhc^2} f_{12} \quad (204)$$

$$B_{12}(\tilde{\nu}_0) = \frac{\pi e^2}{mhc^2 \tilde{\nu}_0} f_{12} \quad (205)$$

$$B_{12}(\omega_0) = \frac{2\pi^2 e^2}{m\hbar\omega_0} f_{12} \quad (206)$$

となる。一方、発光の場合、遷移確率は Einstein の A 係数で表され、 A 係数と振動子強度 f_{21} の間には式(194)の関係があるから、

$$A_{21} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu_0^2}{mc^3} f_{21} = \frac{8\pi^2 e^2}{mc\lambda_0^2} f_{21} = \frac{8\pi^2 e^2 \tilde{\nu}_0^2}{mc} f_{21} = \frac{2e^2 \omega_0^2}{mc^3} f_{21} \quad (207)$$

となる¹。

遷移の始準位を i 、終準位(連続準位を含む)を j で表すと、準位 i から準位 j への遷移に関

¹ A 係数の場合も B 係数の場合も、MKSA 単位系の式に書き換えるには $e \rightarrow e/\sqrt{4\pi\epsilon_0}$ と置き換えればよい(文献12参照)。

する振動子強度の和について、次の sum rule¹が成り立つ(和をとる際、振動子強度の符号を考慮する)。

$$\sum_j f_{ij} = 1 \quad (208)$$

古典電子論にもとづく光吸収断面積 σ' (式(186))は、電子1個を電磁波(の電場)により振動する振動子として考え、単位時間に電子が吸収するエネルギーから計算される。したがって、振動子強度 f_{ij} (式(188))は、1個の電子が電磁波から吸収しうる全エネルギーのうち、準位 i から準位 j への遷移により吸収されるエネルギーの割合(比率)を表している。電磁波と相互作用してエネルギーを吸収する(=遷移する)電子が1個であれば、振動子強度の和は式(208)のように1となるが、複数(n 個)の電子が遷移に関与する場合、式(208)の右辺は n となる。また、発光は光吸収とは逆に、電磁波にエネルギーを放出する過程であり、エネルギー吸収への寄与が“負”になるから、先述したように、発光の振動子強度は負値となる。したがって、特定の遷移の振動子強度が1より大きくなることもある(吸収の正值と発光の負値の和が遷移に関与する電子数 n になればよい)。

式(208)の導出を以下に記す²。式(41)より、

$$\mathbf{R}^2 = R_X^2 + R_Y^2 + R_Z^2 \quad (209)$$

および、

$$R_X = \langle j | e\hat{X} | i \rangle, \quad R_Y = \langle j | e\hat{Y} | i \rangle, \quad R_Z = \langle j | e\hat{Z} | i \rangle \quad (210)$$

である($|i\rangle, |j\rangle$ は始準位および終準位の状態ベクトルで、それぞれのエネルギーは E_i, E_j である)。振動子強度 f_{ij} について、

$$\sum_j f_{ij} = \sum_j \frac{8\pi^2 m \nu_{ji}}{3he^2} \frac{1}{g_i} \mathbf{R}^2 \quad (211)-1$$

$$= \sum_j \frac{8\pi^2 m \nu_{ji}}{3he^2} \frac{1}{g_i} (|\langle j | e\hat{X} | i \rangle|^2 + |\langle j | e\hat{Y} | i \rangle|^2 + |\langle j | e\hat{Z} | i \rangle|^2) \quad (211)-2$$

と書ける($\nu_{ji} = (E_j - E_i)/h$ である)。式(211)右辺の X 成分を

$$\sum_j \frac{8\pi^2 m \nu_{ji}}{3he^2} \frac{1}{g_i} |\langle j | e\hat{X} | i \rangle|^2 = \sum_j \frac{8\pi^2 m \nu_{ji}}{3h} \frac{1}{g_i} |\langle j | \hat{X} | i \rangle|^2 \quad (212)$$

と変形し、式(212)の右辺を別表記しよう。

系(原子あるいは分子)の電子の Hamiltonian を \hat{H} で表すと、

$$[\hat{X}, [\hat{X}, \hat{H}]] = \hat{X}[\hat{X}, \hat{H}] - [\hat{X}, \hat{H}]\hat{X} \quad (213)-1$$

¹ Thomas-Reiche-Kuhn sum rule と呼ばれる。

² この導出法は文献8を参照。

$$= \hat{X}(\hat{X}\hat{H} - \hat{H}\hat{X}) - (\hat{X}\hat{H} - \hat{H}\hat{X})\hat{X} \quad (213)-2$$

$$= \hat{X}^2\hat{H} - 2\hat{X}\hat{H}\hat{X} + \hat{H}\hat{X}^2 \quad (213)-3$$

が成り立つ。また、系の電子の Hamiltonian は

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}) = \frac{\hat{p}_X^2 + \hat{p}_Y^2 + \hat{p}_Z^2}{2m} + V(\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}) \quad (214)$$

であるから¹,

$$[\hat{X}, \hat{H}] = \left[\hat{X}, \frac{\hat{p}_X^2 + \hat{p}_Y^2 + \hat{p}_Z^2}{2m} + V(\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}) \right] \quad (215)-1$$

$$= \left[\hat{X}, \frac{\hat{p}_X^2 + \hat{p}_Y^2 + \hat{p}_Z^2}{2m} \right] + [\hat{X}, V(\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z})] \quad (215)-2$$

$$= \frac{1}{2m}([\hat{X}, \hat{p}_X^2] + [\hat{X}, \hat{p}_Y^2] + [\hat{X}, \hat{p}_Z^2]) + [\hat{X}, V(\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z})] \quad (215)-3$$

となるが、 $[\hat{X}, V(\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z})] = 0$ である。また、演算子 \hat{A} , \hat{B} について、

$$[\hat{A}, \hat{B}^2] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{B} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{B}] \quad (216)$$

が成り立ち、交換関係

$$[\hat{X}, \hat{p}_Y] = [\hat{X}, \hat{p}_Z] = 0 \quad (217)$$

により、式(215)は

$$[\hat{X}, \hat{H}] = \frac{1}{2m}[\hat{X}, \hat{p}_X^2] = \frac{1}{2m}([\hat{X}, \hat{p}_X]\hat{p}_X + \hat{p}_X[\hat{X}, \hat{p}_X]) \quad (218)$$

と変形できるが、さらに、交換関係

$$[\hat{X}, \hat{p}_X] = i\hbar \quad (219)$$

により、

$$[\hat{X}, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{m}\hat{p}_X \quad (220)$$

となるので、

$$[\hat{X}, [\hat{X}, \hat{H}]] = \frac{i\hbar}{m}[\hat{X}, \hat{p}_X] = \frac{i\hbar}{m} \times i\hbar = -\frac{\hbar^2}{m} \quad (221)$$

を得る。式(213)を $|i\rangle$ ではさんで得られる

¹ ポテンシャルエネルギーが電子の速度に依存せず、また、外場がない場合を考える。

$$\langle i | [\hat{X}, [\hat{X}, \hat{H}]] | i \rangle = \langle i | \hat{X}^2 \hat{H} | i \rangle - 2 \langle i | \hat{X} \hat{H} \hat{X} | i \rangle + \langle i | \hat{H} \hat{X}^2 | i \rangle \quad (222)-1$$

$$= E_i \langle i | \hat{X}^2 | i \rangle - 2 \langle i | \hat{X} \hat{H} \hat{X} | i \rangle + E_i \langle i | \hat{X}^2 | i \rangle \quad (222)-2$$

$$= 2(E_i \langle i | \hat{X}^2 | i \rangle - \langle i | \hat{X} \hat{H} \hat{X} | i \rangle) \quad (222)-3$$

と式(221)を $|i\rangle$ ではさんで得られる

$$\langle i | [\hat{X}, [\hat{X}, \hat{H}]] | i \rangle = -\langle i | \frac{\hbar^2}{m} | i \rangle = -\frac{\hbar^2}{m} = -\frac{h^2}{4\pi^2 m} \quad (223)$$

は等しいから,

$$2(E_i \langle i | \hat{X}^2 | i \rangle - \langle i | \hat{X} \hat{H} \hat{X} | i \rangle) = -\frac{h^2}{4\pi^2 m} \quad (224)$$

が成り立つ。式(224)に単位演算子,

$$\sum_j |j\rangle\langle j| = 1 \quad (225)$$

を作用させて(挿入して)変形すると, 左辺から

$$2 \sum_j (E_i \langle i | \hat{X} | j \rangle \langle j | \hat{X} | i \rangle - \langle i | \hat{X} \hat{H} | j \rangle \langle j | \hat{X} | i \rangle) \quad (226)-1$$

$$= 2 \sum_j (E_i \langle j | \hat{X} | i \rangle^* \langle j | \hat{X} | i \rangle - E_j \langle j | \hat{X} | i \rangle^* \langle j | \hat{X} | i \rangle) \quad (226)-2$$

$$= 2 \sum_j (E_i |\langle j | \hat{X} | i \rangle|^2 - E_j |\langle j | \hat{X} | i \rangle|^2) \quad (226)-3$$

$$= -2 \sum_j (E_j - E_i) |\langle j | \hat{X} | i \rangle|^2 \quad (226)-4$$

が得られ, これが, $-\hbar^2/(4\pi^2 m)$ に等しいから(式(224)),

$$2 \sum_j (E_j - E_i) |\langle j | \hat{X} | i \rangle|^2 = \frac{h^2}{4\pi^2 m} \quad (227)$$

となる。ここで,

$$E_j - E_i = h\nu_{ji} \quad (228)$$

であるから,

$$2 \sum_j \nu_{ji} |\langle j | \hat{X} | i \rangle|^2 = \frac{h}{4\pi^2 m} \quad (229)$$

と書け、両辺に e^2 をかけると

$$2 \sum_j v_{ji} |\langle j | e\hat{X} | i \rangle|^2 = \frac{he^2}{4\pi^2 m} \quad (230)$$

となる。 \hat{X} , \hat{Y} についても同じ結果が得られるから、

$$2 \sum_j v_{ji} (|\langle j | e\hat{X} | i \rangle|^2 + |\langle j | e\hat{Y} | i \rangle|^2 + |\langle j | e\hat{Z} | i \rangle|^2) = \frac{3he^2}{4\pi^2 m} \quad (231)$$

であり、これを変形した

$$\sum_j \frac{8\pi^2 m v_{ji}}{3he^2} (|\langle j | e\hat{X} | i \rangle|^2 + |\langle j | e\hat{Y} | i \rangle|^2 + |\langle j | e\hat{Z} | i \rangle|^2) = 1 \quad (232)$$

に、式(209)と式(210)を適用し、式(211)の値として

$$\sum_j \frac{8\pi^2 m v_{ji}}{3he^2} \mathbf{R}^2 = 1 \quad (233)$$

を得る。上記の式変形では始準位 i を無縮重として扱っているが、始準位 i の縮重度が g_i であると、始準位 i 中の1つの状態の占有数(つまり、遷移全体への寄与)は $1/g_i$ になるから、

$$\sum_j \frac{8\pi^2 m v_{ji}}{3he^2} \frac{1}{g_i} \mathbf{R}^2 = 1 \quad (234)$$

となる。左辺の一般項は振動子強度 f_{ij} そのものであるから(式(191)), sum rule

$$\sum_j f_{ij} = 1 \quad (235)$$

が成り立つ。

(式(220)から式(227)の別導出法¹⁾)

式(220)

$$\boxed{[\hat{X}, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_X} \quad (236)^2$$

の左辺を $|i\rangle$ と $|j\rangle$ ではさむと、

$$\langle j | \hat{X}\hat{H} - \hat{H}\hat{X} | i \rangle = \langle j | \hat{X}\hat{H} | i \rangle - \langle j | \hat{H}\hat{X} | i \rangle \quad (237)-1$$

¹ この導出法は文献6を参照。

² 3次元表記($\mathbf{r} = X\mathbf{e}_X + Y\mathbf{e}_Y + Z\mathbf{e}_Z$, $\mathbf{p} = p_X\mathbf{e}_X + p_Y\mathbf{e}_Y + p_Z\mathbf{e}_Z$)すると, $[\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{m} \hat{\mathbf{p}}$ となる。

$$=(E_i - E_j)\langle j | \hat{X} | i \rangle \quad (237)\text{-}2$$

となる。式(237)-2は式(236)の右辺を $|i\rangle$ と $|j\rangle$ ではさんだものと等しいので、

$$(E_i - E_j)\langle j | \hat{X} | i \rangle = \frac{i\hbar}{m}\langle j | \hat{p}_X | i \rangle \quad (238)$$

つまり、

$$\langle j | \hat{p}_X | i \rangle = \frac{im}{\hbar}(E_j - E_i)\langle j | \hat{X} | i \rangle \quad (239)$$

が成り立つ¹。次に、演算子 \hat{X} と \hat{p}_X の交換関係

$$[\hat{X}, \hat{p}_X] = \hat{X}\hat{p}_X - \hat{p}_X\hat{X} = i\hbar \quad (240)$$

を $|i\rangle$ ではさんだ

$$\langle i | \hat{X}\hat{p}_X - \hat{p}_X\hat{X} | i \rangle = i\hbar \quad (241)$$

に、単位演算子

$$\sum_j |j\rangle\langle j| \quad (242)$$

を作用させると、

$$\sum_j (\langle i | \hat{X} | j \rangle \langle j | \hat{p}_X | i \rangle - \langle i | \hat{p}_X | j \rangle \langle j | \hat{X} | i \rangle) = i\hbar \quad (243)$$

となり、式(243)に式(239)を代入して得られる²

$$\frac{im}{\hbar} \sum_j (E_j - E_i) (\langle i | \hat{X} | j \rangle \langle j | \hat{X} | i \rangle + \langle i | \hat{X} | j \rangle \langle j | \hat{X} | i \rangle) = i\hbar \quad (244)$$

を変形して、

$$\sum_j (E_j - E_i) (\langle j | \hat{X} | i \rangle^* \langle j | \hat{X} | i \rangle + \langle j | \hat{X} | i \rangle \langle j | \hat{X} | i \rangle) = \frac{\hbar^2}{m} \quad (245)$$

から、式(227)

$$2 \sum_j (E_j - E_i) |\langle j | \hat{X} | i \rangle|^2 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m} \quad (246)$$

が導出できる。2つの導出法の見かけは異なっているが、本質的には同じ展開である。式(213)で現れた $[\hat{X}, [\hat{X}, \hat{H}]]$ が複雑に感じられるが、 $[\hat{X}, \hat{H}]$ は \hat{p}_X とつながっているので(式(220))、 $[\hat{X}, [\hat{X}, \hat{H}]]$ を $|i\rangle$ ではさむ計算(式(222), (223))は、別法において $[\hat{X}, \hat{p}_X]$ を $|i\rangle$ ではさむ計算(式(240), (241))と実質的には同じである。なお、式(236)は座標と Hamiltonian の交換関係が運動量を与える式、および式(239)は運動量の行列要素を座標の行列要素に置き換える式として重要であり、

¹ 3次元表記すると、 $\langle j | \hat{p} | i \rangle = \frac{im}{\hbar}(E_j - E_i)\langle j | \hat{r} | i \rangle$ となる。

² $\langle i | \hat{p}_X | j \rangle = -i\frac{im}{\hbar}(E_j - E_i)\langle i | \hat{X} | j \rangle$ に注意。

光と物質の相互作用の定式化などにおいて有益な式である¹。

式(239)を用いて、振動子強度を \mathbf{R}^2 ではなく、運動量の行列要素を用いて表すことができる。式(239)を変形して両辺に e をかけた

$$\langle j | e\hat{X} | i \rangle = -\frac{i\hbar e}{m(E_j - E_i)} \langle j | \hat{p}_X | i \rangle \quad (247)$$

の両辺の大きさの2乗は

$$|\langle j | e\hat{X} | i \rangle|^2 = \left[\frac{\hbar e}{m(E_j - E_i)} \right]^2 |\langle j | \hat{p}_X | i \rangle|^2 \quad (248)$$

であり、 \hat{Y} 、 \hat{Z} についても同様であるから、

$$\mathbf{R}^2 = |\langle j | e\hat{X} | i \rangle|^2 + |\langle j | e\hat{Y} | i \rangle|^2 + |\langle j | e\hat{Z} | i \rangle|^2 \quad (249-1)$$

$$= \left[\frac{\hbar e}{m(E_j - E_i)} \right]^2 (|\langle j | \hat{p}_X | i \rangle|^2 + |\langle j | \hat{p}_Y | i \rangle|^2 + |\langle j | \hat{p}_Z | i \rangle|^2) \quad (249-2)$$

$$= \left[\frac{\hbar e}{m(E_j - E_i)} \right]^2 |\langle j | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle|^2 \quad (249-3)$$

$$= \left(\frac{e}{2\pi m \nu_{ji}} \right)^2 |\langle j | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle|^2 \quad (249-4)$$

が得られるから、式(249-4)を式(191)に代入して、

$$f_{ij} = \frac{2}{3\hbar m \nu_{ji}} \frac{1}{g_i} |\langle j | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle|^2 \quad (250)$$

を得る。式(250)は式(191)および式(195)に等しい。

¹ 重要という意味で破線で囲った。

文献

1. 産業技術総合研究所計量標準総合センター 訳「物理化学で用いられる量・単位・記号」第3版, 講談社サイエンティフィク, 2009年 (原著: E. R. Cohen, T. Cvitaš, J. G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, and A. J. Thor, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, IUPAC Green Book, 3rd Edition, 2nd Printing, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, 2007.)
原著は下記 URL からダウンロード可能。
<http://media.iupac.org/publications/books/gbook/IUPAC-GB3-2ndPrinting-Online-22apr2011.pdf>
日本語訳は講談社サイエンティフィクの厚意により下記 URL からダウンロード可能。
http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/iupac_green_book_jp.pdf
正誤表は下記 URL からダウンロード可能。
<http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/GB-errata-20101201.pdf>
2. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1950.
3. L. J. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, E J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Cany-Peyret, V. Dyna, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. Mccann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov, and P. Varanasi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **60**, 665–710 (1998).
<https://www.cfa.harvard.edu/hitran/Download/HITRAN96.pdf>
4. L. S. Rothman and I. Gordon, *Steps for Converting Intensities from the JPL (or CDMS) Catalog to HITRAN Intensities*.
<https://www.cfa.harvard.edu/hitran/Download/Units-JPLtoHITRAN.pdf>
5. H. M. Pickett, R. L. Poynter, E. A. Cohen, M. L. Delitsky, J. C. Pearson, and H. S. P. Müller, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **60**, 883–890 (1998).
6. 片山幹郎「レーザー化学(I)–基礎とレーザー」第1版, 裳華房, 1985年, pp. 61–66.
7. P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, 4th ed., Oxford University Press, Oxford, 2020.
8. Mathematics Stack Exchange: How to show Thomas–Reiche–Kuhn sum rule
<https://math.stackexchange.com/questions/863310/how-to-show-thomas-reiche-kuhn-sum-rule>
9. P. Drude, *Ann. Phys. Lpz.*, **1**, 437 (1900).
10. W. Pauli, *Quanten Theorie, Handbuch der Physik, Vol. 23*, Springer, Berlin, 1926.
11. 山崎勝義「発光スペクトル強度と励起分子数の関係」漁火書店
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref11_emission.pdf
12. 山崎勝義「電磁気学における単位系」漁火書店
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref01_unit43W.pdf
13. H. K. Haugen, E. Weitz, S. R. Leone, *J. Chem. Phys.*, **83**, 3402 (1985).

謝辞

原稿をお読みいただき，貴重な御助言をくださった天道尚吾 氏に感謝申し上げます。

Einstein の A 係数と B 係数

1986年	8月 14日	初版第1刷
1987年	1月 15日	第2版第1刷
2017年	1月 21日	第3版第11刷
2017年	8月 20日	第4版第9刷
2021年	11月 14日	第5版第8刷
2022年	12月 11日	第6版第6刷
2024年	10月 20日	第7版第9刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
