

アウトライン

- I. はじめに
- II. 光と物質の相互作用
 - 物質の中の光
 1. 波動方程式, 複素屈折率と減衰率
 2. 因果律とクラマース・クローニツヒの関係式
 - 光に対する物質の応答
 3. 金属の光学応答: ドルーデモデル
 4. 金属以外の光学応答: ローレンツモデル
 5. 半古典的モデルによる物質の光学応答
 6. 半導体の光学応答
- III. 光の量子論の基礎
 7. 粒子性と波動性
 8. 電磁界の量子化: 光子数状態・コヒーレント状態
 9. 昇降演算子
 10. 自然放出

光の量子論の必要性

□ これまでの議論

1. 光も電子も古典的に扱う(古典モデル)

- ✓ マクスウェル方程式 → 波動方程式
- ✓ ドルーデモデル、ローレンツモデル
- ➔ 屈折率、光の吸収・増幅を理解

2. 電子のみ量子論的に扱う(半古典モデル)

- ✓ 時間に依存した摂動論
- ➔ 選択則、フェルミの黄金律、結晶運動量保存則を理解

- 光が持つ本質的な雑音(真空場ゆらぎ)や自然放出過程を理解するには、電子に加えて光も量子論的に扱う必要がある

光の量子論とは？

- 光は“光子 (photon)”として振る舞う
- 光子とは何か？
- よくある短絡的過ぎるイメージ：光の“粒”が弾丸のように飛び回る



だとしたら、その“粒”の大きさは？

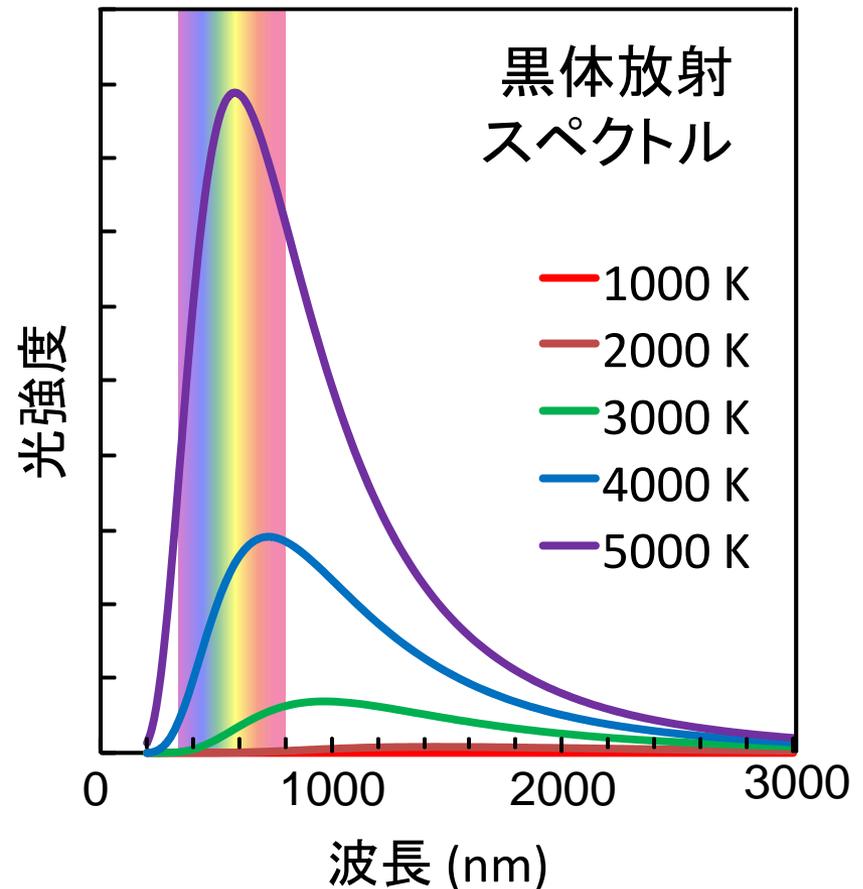
→ 例えば、波長(波数)を指定すると“粒”は空間的に無限に広がっている(不確定性より)。もはや“粒”ではない。

“光子”の意味

- “光子”は、“光のエネルギーの最小単位”のこと
- つまり、光のエネルギーにはこれ以上分割できない(これ以上正確に測ることができない)最小単位があるという意味
- 光エネルギーは、1光子エネルギーの整数倍となる「離散的な値」としてしか測ることができない

黒体輻射(放射)

- 有限の温度にある物体(黒体)から放射される電磁波。
- スペクトル(波長分布)は、温度のみに依存する： 高温→短波長
(例：太陽光は約5800K、電球は約2000Kの黒体放射。)

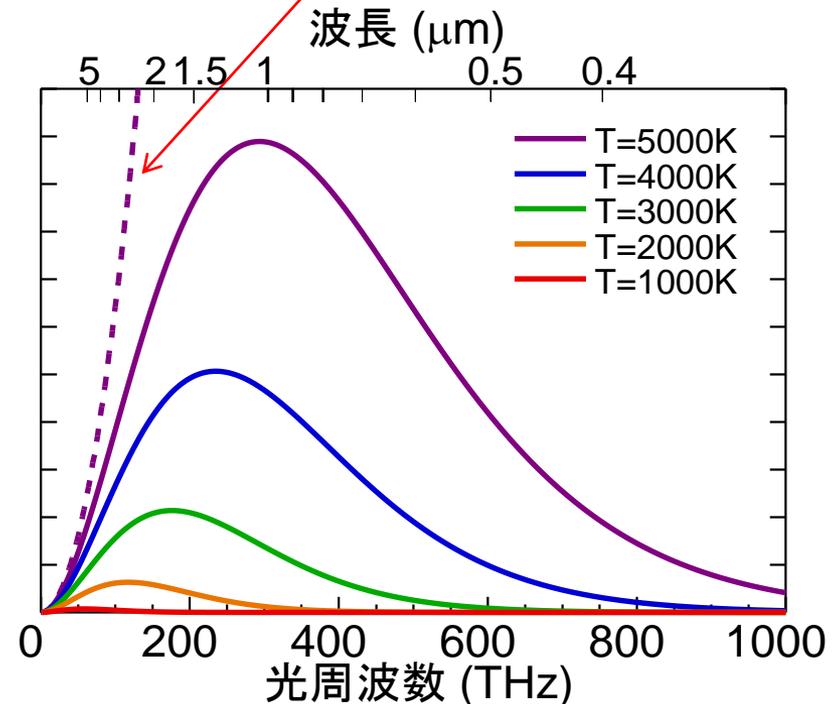
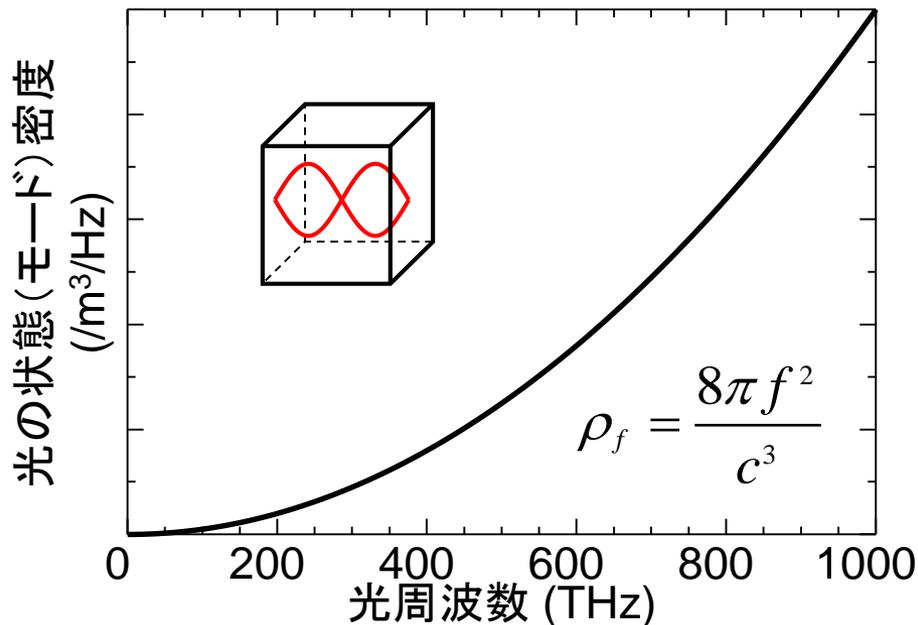


古典論の限界：紫外破綻

- 単位体積、単位光周波数 f あたりの光の状態密度(モード密度)は、 f^2 ($\propto 1/\lambda^2$) に比例 (\because 単位立方体内の定在波の数: #139参照)
- 熱統計力学に従い、各状態(モード)が“均等に”励起されると仮定すると、短波長(= 高い光周波数)において、周波数とともに際限なく放射光パワーが増大する。 by Rayleigh 1900

Rayleighのモデル
($T = 5000 \text{ K}$)

$$B_f = \frac{8\pi f^2 k_B T}{c^3}$$



エネルギー量子仮説

- 振動子(電磁波)のエネルギーは、**離散的な値のみ**をとる
- その最小単位は、 hf ($=\hbar\omega$)

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) hf$$

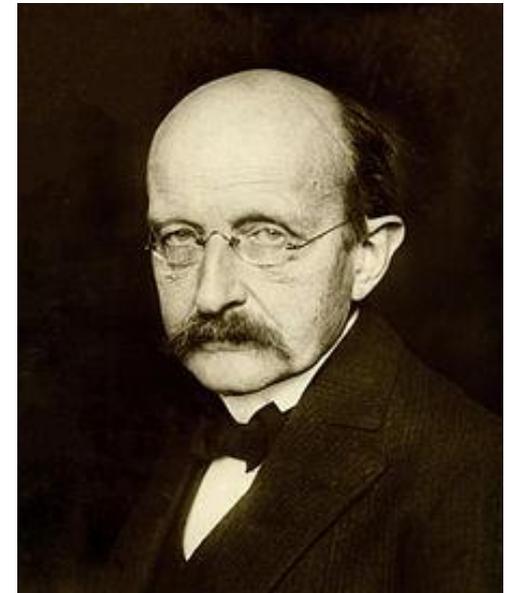
$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$: プランク定数

f : 光周波数

$\hbar = h/(2\pi)$, $\omega = 2\pi f$: 光の角周波数

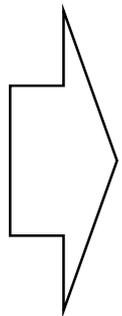
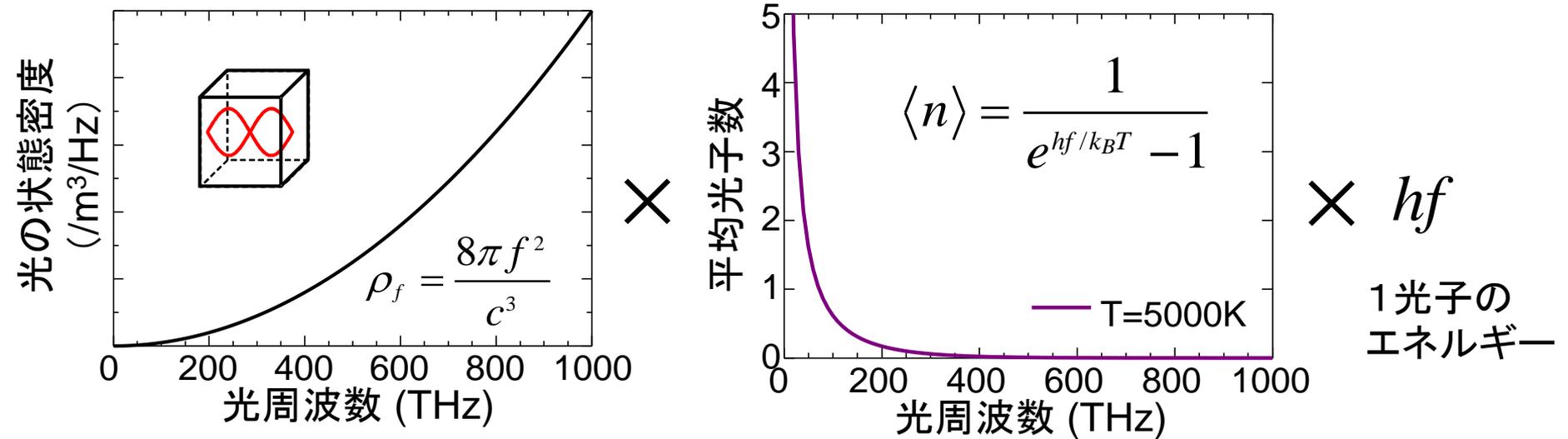


- 占有率は、もはや“均等”ではない
- 温度一定のもとでは、周波数が低い(=波長が長い)振動子ほど、たくさん励起される



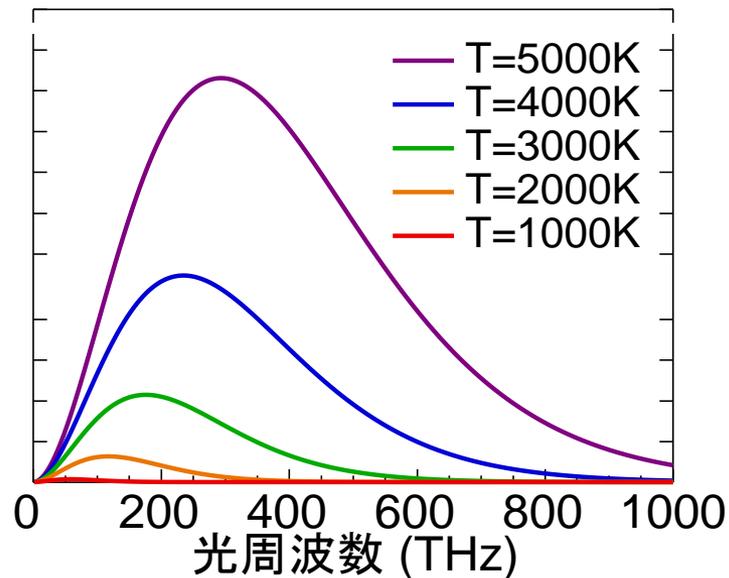
Max Planck

エネルギー量子仮説



$$B_f = \frac{8\pi hf^3}{c^3} \frac{1}{e^{hf/k_B T} - 1}$$

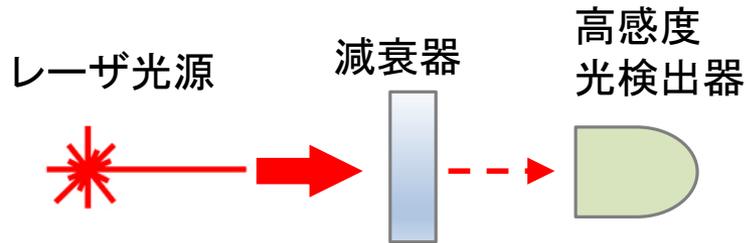
[J/m³/Hz]



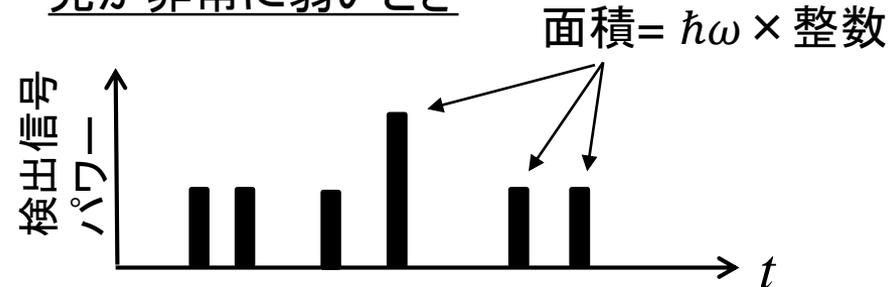
見事に
実験結果
に一致！

光の粒子性と波動性

□ 粒子性

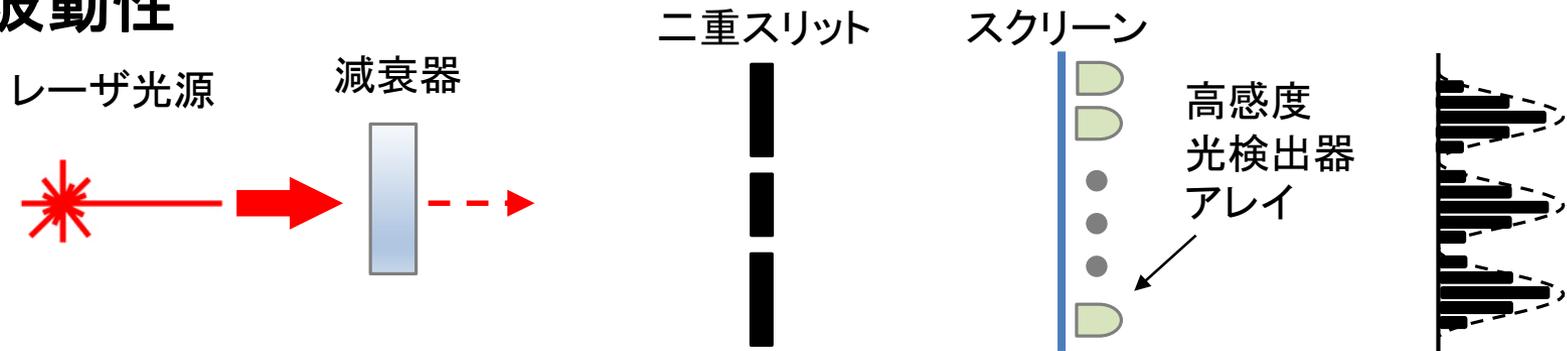


光が非常に弱いとき



微弱光の検出信号は、 $h\omega$ を最小エネルギー単位とする不連続かつ離散的なパルス信号になる

□ 波動性



微弱光の場合も、検出器で検出されたパルス数を積算してプロットすると、強い光の場合と同様の干渉縞パターンが得られる

- 光が“粒子”になったり“波動”になったりする訳ではない。
- 光の量子状態を記述する際の表現方法の違いに過ぎない。

アウトライン

- I. はじめに
- II. 光と物質の相互作用
 - 物質の中の光
 1. 波動方程式, 複素屈折率と減衰率
 2. 因果律とクラマース・クローニツヒの関係式
 - 光に対する物質の応答
 3. 金属の光学応答: ドルーデモデル
 4. 金属以外の光学応答: ローレンツモデル
 5. 半古典的モデルによる物質の光学応答
 6. 半導体の光学応答
- III. 光の量子論の基礎
 7. 粒子性と波動性
 - 8. 電磁界の量子化: 光子数状態・コヒーレント状態**
 9. 昇降演算子
 10. 自然放出

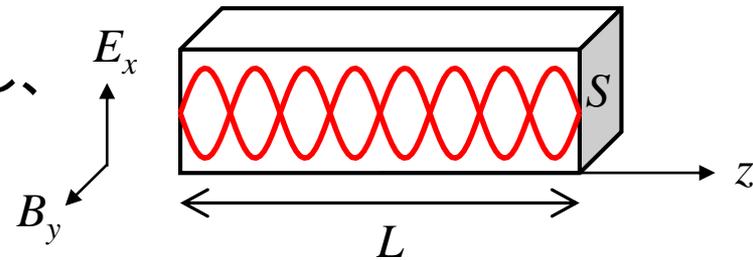
古典的電磁界の“モード”による記述

- まず、真空中の古典的な電磁界を離散的な“モード”を用いて記述する。
(\Leftrightarrow 固体物理学において電子の状態密度を求めるのと同じ作業である。)
- 便宜上、 z 方向に長さ L の箱(共振器)を考え、その中に存在する電磁界の定在波をモード(基底)として用いる。 x, y 方向には電界が一様であるとし、 z 方向に垂直な断面積を S 、箱の体積 $V=SL$ とする。*

- 電界と磁界の向きを、それぞれ x, y 方向と定義し、

$$E_x(z, t) = q(t)D \sin(kz) \quad (1)$$

$$B_y(z, t) = p(t) \frac{D}{c} \cos(kz) \quad (2)$$



と書けると仮定する。ただし D は定数、 c は光速、 $q(t)$ 、 $p(t)$ は時間依存性を表す関数であり、これからその具体的な表式を求める。

- 今、共振器の側面 ($z = 0, L$) において電界が零になるモードを考えているので*

$$k = n\pi/L \quad (n \text{ は } 0 \text{ 以上の整数}) \quad (3)$$

を満たす。

* ここでの共振器は便宜上であり、どのような共振器構造や境界条件を考えても最終的な結果は変わらない。フーリエ級数展開が \sin, \cos で展開しようが \exp で展開しようが自由なのと同様に、どのような基底(これを“モード”と呼ぶ)を使うかだけの問題である。実際、単位体積当たりのモード数(#139)やエネルギー密度は L に依存しない。

(補足)電磁界モード密度

単位体積あたりに存在する電磁界モードの密度を導出してみる。→#133黒体輻射

- より一般的に、3次元方向(x, y, z)に伝搬する電磁界を考える。
- 一辺の長さ L の立方体内に存在する定在波の波数を k_x, k_y, k_z とすると、(3)と同様に、境界条件より、

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L}, k_y = \frac{n_y \pi}{L}, k_z = \frac{n_z \pi}{L}$$

を満たす。(k空間で離散的かつ一様にモードが存在)

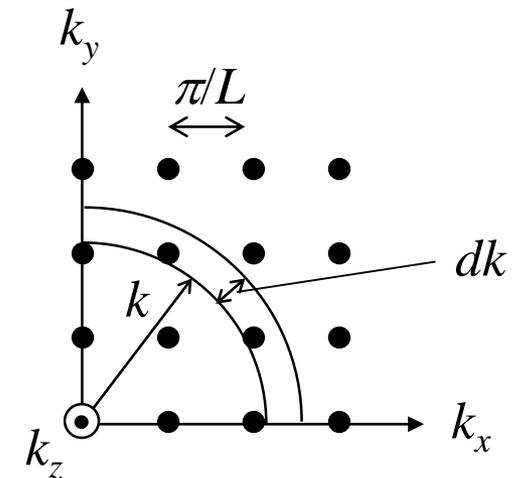
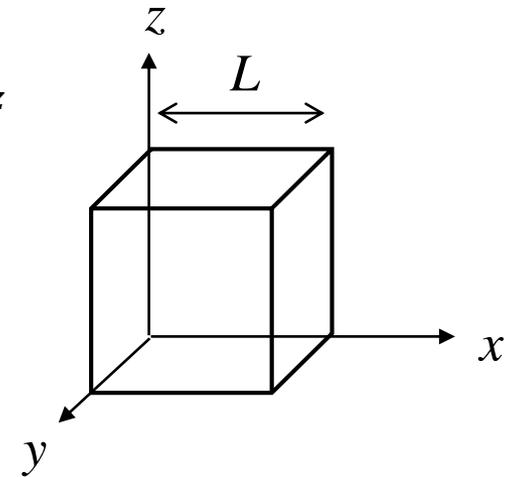
- L が十分大きいとき、 $[k, k+dk]$ の領域内にあるモード数 $\delta\rho$ は

$$\delta\rho = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot 4\pi k^2 dk \cdot \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 = \frac{8\pi f^2 L^3}{c^3} df$$

偏波 $n_x, n_y, n_z \geq 0$ 球殻体積 密度 $k = \frac{2\pi f}{c}$

- ∴ 単位体積あたりのモード密度は

$$\delta\rho/L^3 = \frac{8\pi f^2}{c^3} df \equiv \rho_f df \rightarrow \boxed{\rho_f = \frac{8\pi f^2}{c^3}}$$



古典的電磁界の“モード”による記述

#138(1), (2) の形がマクスウェル方程式を満たすことを確かめるために、

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (4)$$

($c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$: 真空中の光速)

に代入すると、

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} = -\frac{\partial B_y}{\partial t}, \quad -\frac{\partial B_y}{\partial z} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial E_x}{\partial t}$$

より、

$$\boxed{\frac{dp}{dt} = -\omega q, \quad \frac{dq}{dt} = \omega p} \quad (5)$$

ただし、 $\omega = kc$

つまり、

「(1), (2)で仮定した電磁界が、きちんとマクスウェル方程式を満たす」ための必要十分条件は、「 $q(t), p(t)$ が(5)を満たす」こと。

電磁界モードのエネルギー(ハミルトニアン)

一般に、電磁界のエネルギー密度は、

$$W = \frac{1}{2} \left(\epsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2 \right) \quad (6)$$

∴ 体積 $V=LS$ の箱の中の全エネルギー(ハミルトニアン)は、(1), (2), (6)より

$$\begin{aligned} H &= S \int_0^L W dz = \frac{SD^2}{2} \int_0^L \left(\epsilon_0 q^2 \sin^2 kz + \frac{1}{\mu_0 c^2} p^2 \cos^2 kz \right) dz \\ &= \frac{V \epsilon_0 D^2}{4} (p^2 + q^2) \end{aligned}$$

そこで、定数 D を $D \equiv \sqrt{\frac{2\omega}{V \epsilon_0}}$ と定義しておけば ※

$$\boxed{H = \frac{\omega}{2} (p^2 + q^2)} \quad (7)$$

※ (1), (2)において、 q, p の値が変わるだけなので、定数 D をどのように定義しようが自由である。

(5), (7)より、

$$\boxed{\frac{\partial H}{\partial p} = \omega p = \frac{dq}{dt}, \quad \frac{\partial H}{\partial q} = \omega q = -\frac{dp}{dt}} \quad (8)$$

(ハミルトンの正準運動方程式)

複素電界振幅

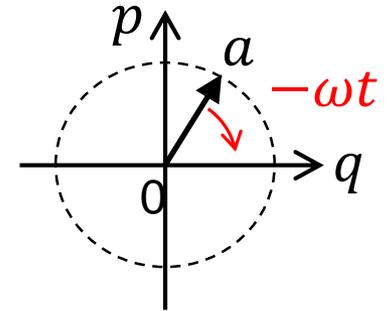
ところで、(5)より、

$$\frac{d}{dt}(q + ip) = -i\omega(q + ip) \quad (9)$$

従って、

$$\boxed{a(t) \equiv q(t) + ip(t)} \quad (10)$$

を定義すれば、(9)を満たす $a(t)$ は、 $a(t) \propto e^{-i\omega t}$ となり、複素平面((q, p) 平面)上を角速度 $-\omega$ で回転する。



電気エネルギー($\propto q^2$)と
磁気エネルギー($\propto p^2$)の間
でエネルギーが行き来する。

このとき、(7)のハミルトニアン $H(\propto (p^2 + q^2) = |a|^2)$ が時間に対して変わらない(= エネルギーが保存される)ことが確認できる。

(1), (10) より、 $a(t)$ は、定数倍を除いて光電界の複素振幅を表す。

ここまでの議論は完全に古典論である。 マクスウェル方程式から導かれる電磁界(E, B)の振舞いの式を、 $q(t), p(t)$ という新しいパラメータを用いて書き改めただけ。単なる式変形に過ぎない。

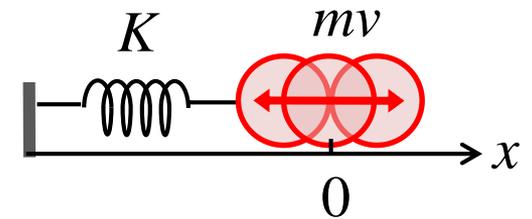
古典論である以上、 $H(\propto |a|^2)$ は、0から ∞ まで任意の連続的な値を取ることができる。→ しかし実際は違う → 電磁界の量子化

一次元調和振動子

ところで、右図のような一次元調和振動子の運動を考える。

振動子の位置を x 、速度を v とすると、
振動子のエネルギー（ハミルトニアン）は、

$$H = \frac{1}{2}Kx^2 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (11)$$

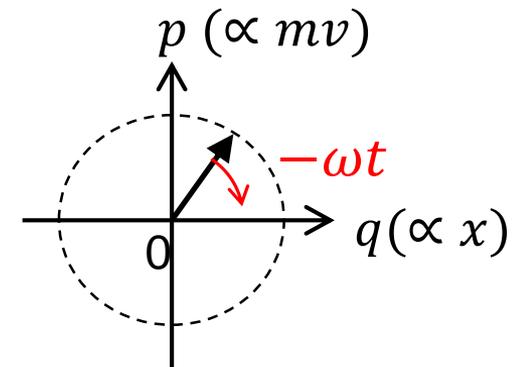


$q \equiv \sqrt{\frac{K}{\omega}}x$ (規格化した位置), $p \equiv \sqrt{\frac{1}{m\omega}}(mv)$ (規格化した運動量) とすると、
(11) は $H = \frac{\omega}{2}(p^2 + q^2)$ と書け、(7) と一致する。ただし、 $\omega \equiv \sqrt{K/m}$ 。

つまり、電磁界のハミルトニアンは一次元調和振動子のハミルトニアンと同じ。

実際、振動子の運動方程式も、#141(8)の形で表される(確かめよ)。その結果、振動子も位相空間で右図の軌道を描く。

そこで、一次元調和振動子を量子論的に扱ったときと同様の処理を行えば、電磁界の量子力学的な表現が得られるはずと予想される。



位置エネルギー ($\propto q^2$) と
運動エネルギー ($\propto p^2$)
の間で行き来する。

波動関数 Ψ の意味を再考する → 場の量子論へ

- 電磁界の量子化にあたって、まず、 Ψ の意味をより一般的に考える。
- #85では、“電子の波動関数”として $\Psi(\mathbf{r}, t)$ を導入し、「 $|\Psi(\mathbf{r}_0, t)|^2$ が、時刻 t に電子が位置 \mathbf{r}_0 に存在する確率を表す」と説明した。
- しかしこれは、 Ψ が持つ意味の、ほんの一つの適用例に過ぎない。
- より一般的に、 Ψ は「量子力学的な系全体」の“状態”を表す関数であり、引数として、 \mathbf{r} に限らず系全体を表す全てのパラメータを取る。
- ここで、ある物理量 A を観測したときの期待値は、「 A を表す演算子 \hat{A} 」を用いて $\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$ となる。^{※1}
- 例えば、「電子が時刻 t_0 に位置 \mathbf{r}_0 に存在する確率」の“演算子”は、デルタ関数 $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ で表されるので^{※2}、その結果として、

$$\langle \Psi(\mathbf{r}, t) | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle = |\Psi(\mathbf{r}_0, t)|^2$$
 が得られたのである。

※1: ここで $\langle \quad | \quad \rangle$ (ブラケット) は、 t 以外の全てのパラメータについて全範囲にわたって積分するという意味になる。これが期待値を表す理由は、補足スライド#154 参照。

※2: 電子の位置が $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$ ときのみ、期待値が1になることから理解できる。

場の量子論： 電磁界の量子化

- いま、“電磁界の状態”を表す波動関数を Ψ とする。電界を表す q を引数として $\Psi(q, t)$ とする。
- #85(1)より、波動関数 Ψ は、時間に依存するシュレディンガー方程式に従って発展すると仮定している。 → この作業により、初めて量子化される！

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi$$

つまり、一般にハミルトニアン(エネルギー) H を表す演算子は、

$$\boxed{\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}} \quad (12)$$

と書ける。※1

※1: 以後、演算子には「 $\hat{\quad}$ (ハット)」を付ける。

- (12)を、#141(8)2式目の H に代入すると、

$$\text{左辺} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial q} = i\hbar \frac{\partial}{\partial q} \frac{d}{dt}, \quad \text{右辺} = -\frac{d\hat{p}}{dt} \quad \text{なので、}$$

「 p の量子論的表現」は、以下の演算子で表される。 ※2

$$\boxed{\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}} \quad (13)$$

※2: $q \rightarrow x$ としたときの運動量の演算子表現と同じである。

電磁界の量子化

#141(7)は、(13)を代入すると、

$$\hat{H} = \frac{\omega}{2} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2} + q^2 \right) \quad (14)$$

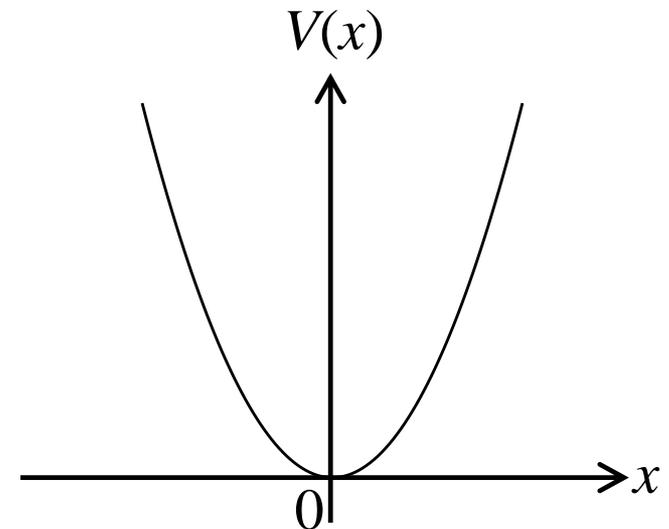
∴ #87(5)-(7)と同様にして、エネルギー固有状態 $\varphi_n(q, t)$ は、以下の固有方程式を満たす

$$\varphi_n(q, t) = \phi_n(q) \exp\left(-\frac{iE_n}{\hbar} t\right) \quad (15)$$

$$\frac{\omega}{2} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \underline{q^2} \right) \phi_n = E_n \phi_n \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (16)$$

(16)式は、シュレディンガー方程式(#85(2'))で、 $q \rightarrow$ 位置 x 、ポテンシャル $V(x) \propto x^2$ とした場合と同じ（前頁で既述の通り p は運動量に対応する）

つまり、電界 q は、一次元調和振動子の位置 x と数学的に同じであることが、またもや確かめられた。



電磁界のエネルギー固有状態(光子数状態)

計算の都合上、 $\xi \equiv q/\sqrt{\hbar}$ と変数変換すると、
(16)は、規格化した一次元調和振動子の式になる

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi^2\right) \phi_n = \lambda_n \phi_n \quad (17)$$

$$\text{ただし、}\lambda_n \equiv 2E_n/(\hbar\omega) \quad (18)$$

固有方程式(17)の解は、※

$$\phi_n(\xi) \propto H_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \quad (19)$$

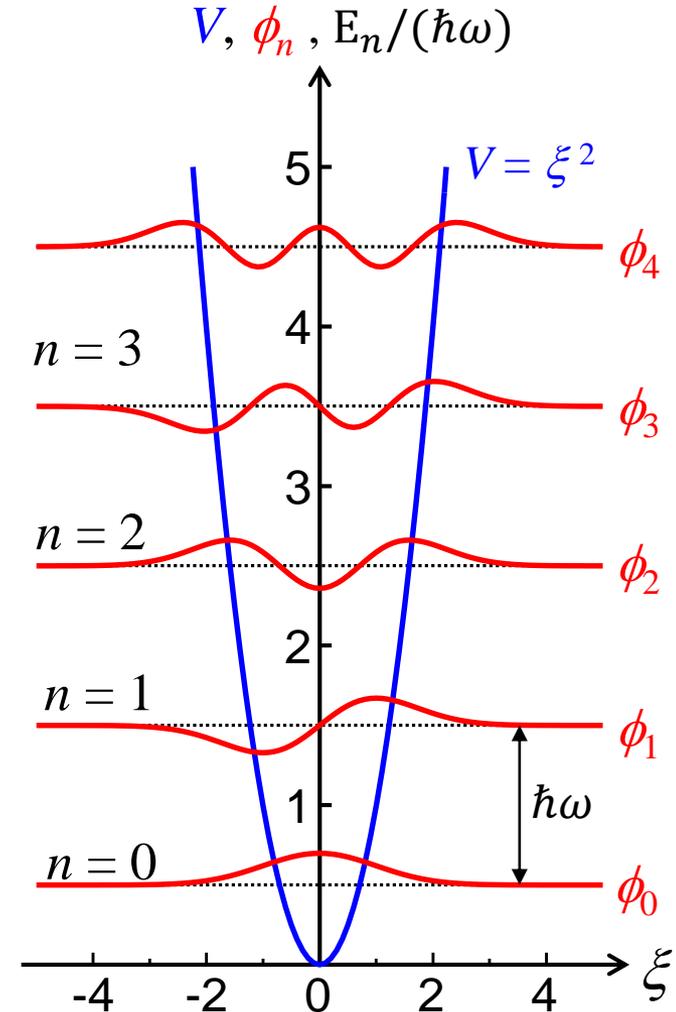
$$\lambda_n = 2n + 1 \quad (20)$$

$H_n(\xi)$ はエルミート多項式

$$(H_0 = 1, H_1 = 2\xi, H_2 = 4\xi^2 - 2, \dots)$$

(18), (20) より、エネルギー固有値は

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (21)$$



※ 例えば、小出昭一郎「量子力学I」(裳華房), 2.6節(調和振動子)。

D.A.B. Miller, *Quantum Mechanics for Scientists and Engineers* (Cambridge Press), p. 39-42.

$n = 0, 1, 2$ について、(19), (20) の ϕ_n と λ_n が(17)の固有方程式を満たすことを確かめてみよ。

電磁界のエネルギー固有状態(光子数状態)

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (n = 0, 1, \dots, \infty) \quad (21)$$

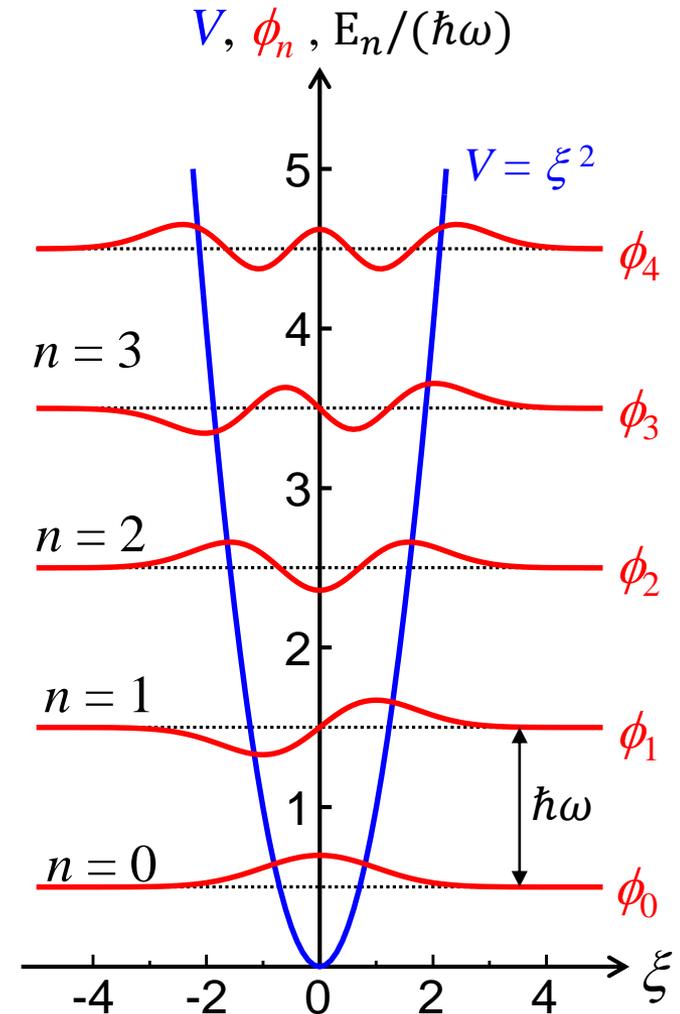
(21) より、Planckのエネルギー量子仮説が導かれた!

すなわち、電磁界のエネルギーは、

- とびとびの値しか取れない
- その間隔は $\hbar\omega$ で、等間隔*



- このエネルギー単位を「光子」と呼ぶことにする
- ϕ_n は、「光子が n 個ある状態」を表し、「光子数状態」とも呼ばれる
- 簡単のため、 ϕ_n を $|n\rangle$ と書くこともある



* エネルギー固有値が等間隔になることが、調和振動子の最大の特徴である。例えば1次元井戸型ポテンシャルではそうならない(#91)。ポテンシャル V が ξ^2 に比例する(放物線状)ことが本質的に重要である。

電磁界の波動関数 $\Psi(\xi, t)$ の意味

電子の波動関数では、「時刻 t に位置 x に電子が存在する確率」は、 $|\Psi(x, t)|^2$ で表される。

⇔ 同様に、電磁界の波動関数の場合、 $|\Psi(\xi, t)|^2$ は何を意味する？

#147より、 $\xi \equiv q/\sqrt{\hbar}$

#138より、 $E_x(z, t) = q(t)D \sin(kz)$

#141より、 $D \equiv \sqrt{\frac{2\omega}{V\varepsilon_0}}$

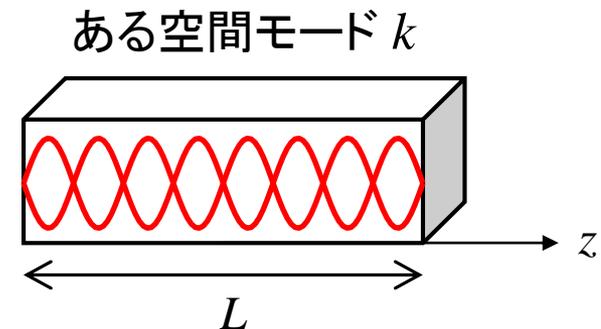
なので、 $E_x(z, t) = \xi \sqrt{\frac{2\omega\hbar}{V\varepsilon_0}} \sin(kz)$

つまり、 ξ は、ある空間モード (k) の規格化された振幅を表す

※全ての空間モードが、それぞれ別の振幅を持つので、本来「 ξ_k 」と書くべきだが、 k を省略している



$|\Psi(\xi, t)|^2$ は、いま考えているモードの振幅が ξ である確率を表す



光子数状態における確率分布

光子数状態にあるとき、

$\Psi(\xi, t) = \varphi_n(\xi, t) = \phi_n(\xi) \exp\left(-\frac{iE_n}{\hbar} t\right)$ なので
 $|\Psi(\xi, t)|^2 = |\phi_n(\xi)|^2$ が振幅 ξ の確率分布を表す

◆ $n = 0$ においても

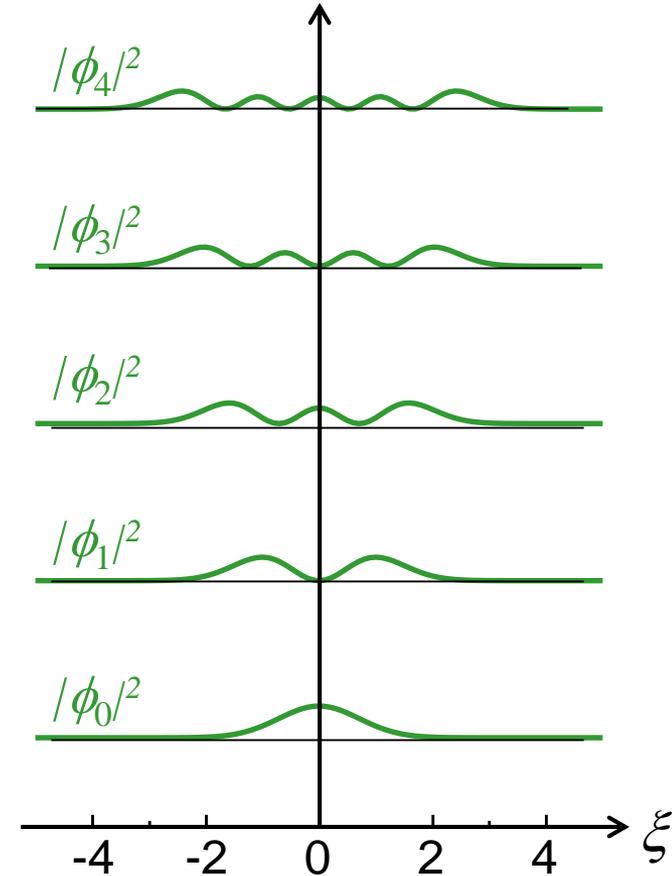
- 確率分布 $|\phi_0(\xi)|^2 \propto \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$ を持つ
 - $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$ のエネルギーを持つ
- 「真空場揺らぎ」と呼ぶ → 量子雑音のもと

◆ 確率分布が、 $|\Psi(\xi, t)|^2 = |\phi_n(\xi)|^2$ となり、 時間に依存しないとは、どういうこと？

- 古典的な光は、周波数 ω で時間的に振動する。どう対応するのか？

→ **実際は、複数の光子数状態 $\phi_n(\xi)$ の線形和になることで振動する**

※ 電子分極の振動が、二つのエネルギー固有状態のビートによって生じる(#104参照)のと同じである



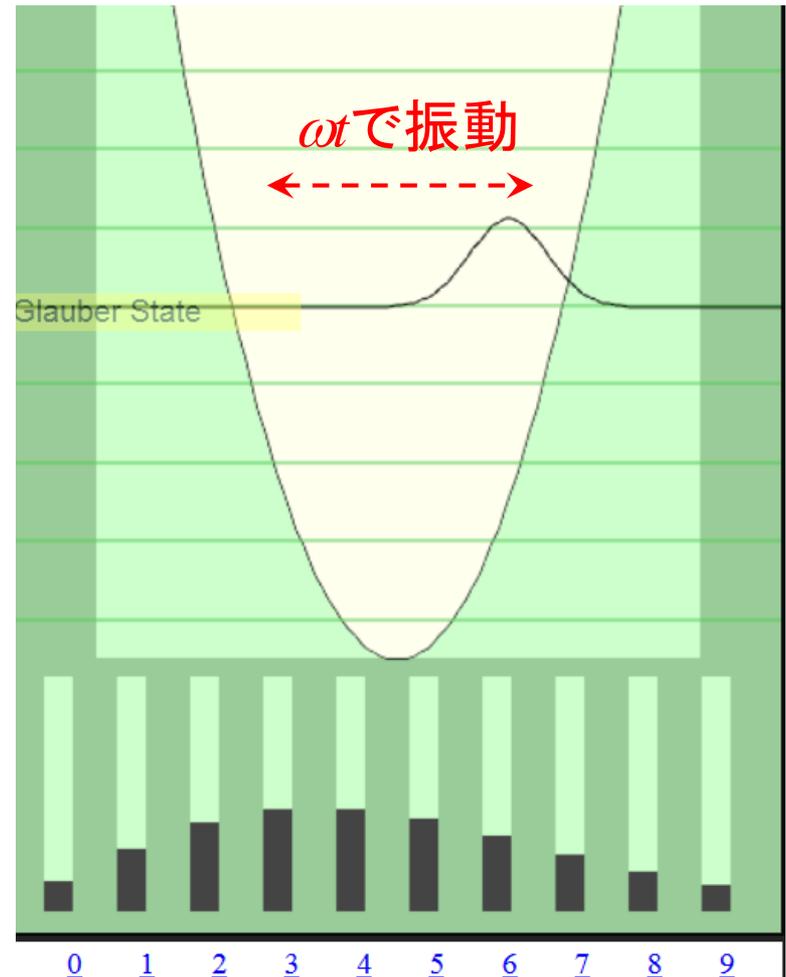
コヒーレント光状態

我々が馴染みのある、正弦波的に電界が振動する光（レーザー光など）は、「コヒーレント光状態（Glauber状態）」と呼ばれる特別な状態であり、複数の光子数状態の重ね合せとして以下のように表される。

$$\begin{aligned}\Psi_N(q, t) &\equiv \sum_{n=0}^{\infty} \underbrace{c_{N,n}}_{\text{振幅}} \underbrace{\phi_n(q, t)}_{n \text{ 光子数状態 (15)}} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} c_{N,n} \exp\left[-i\left(n + \frac{1}{2}\right)\omega t\right] \phi_n(q)\end{aligned}$$

$$\text{ただし、 } c_{N,n} = \sqrt{\frac{N^n \exp(-N)}{n!}} \quad (22)$$

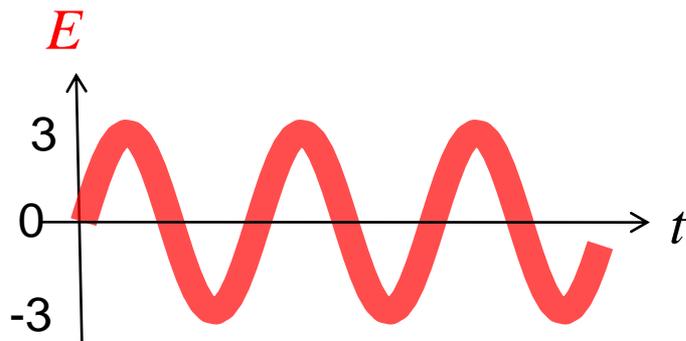
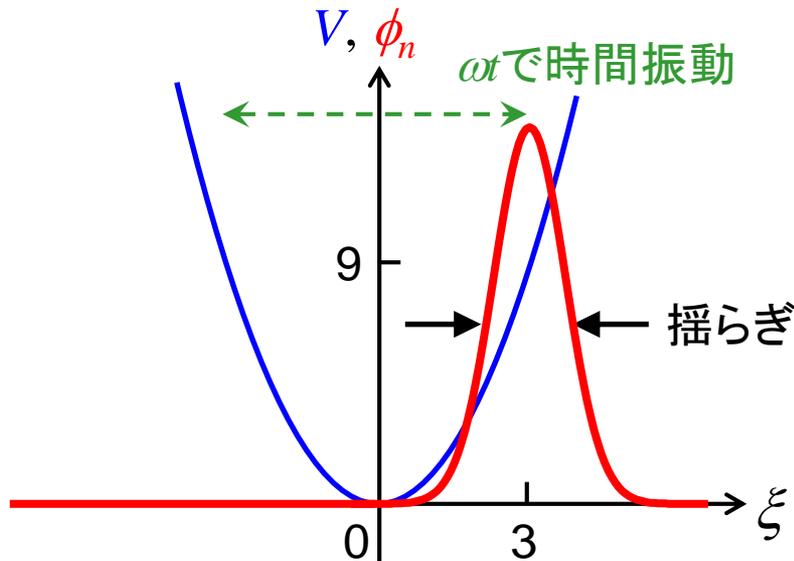
→ 異なる ϕ_n 間のビート周波数 ω で、全体として振動する



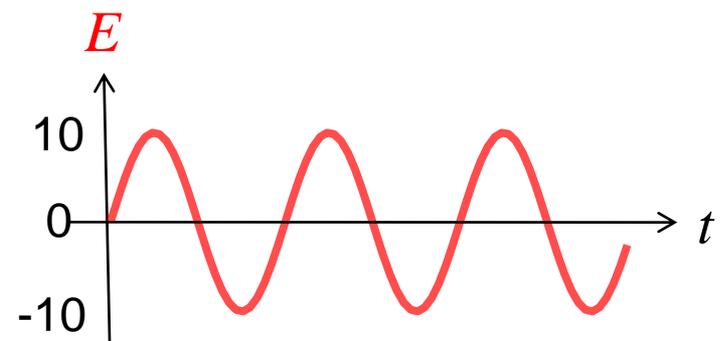
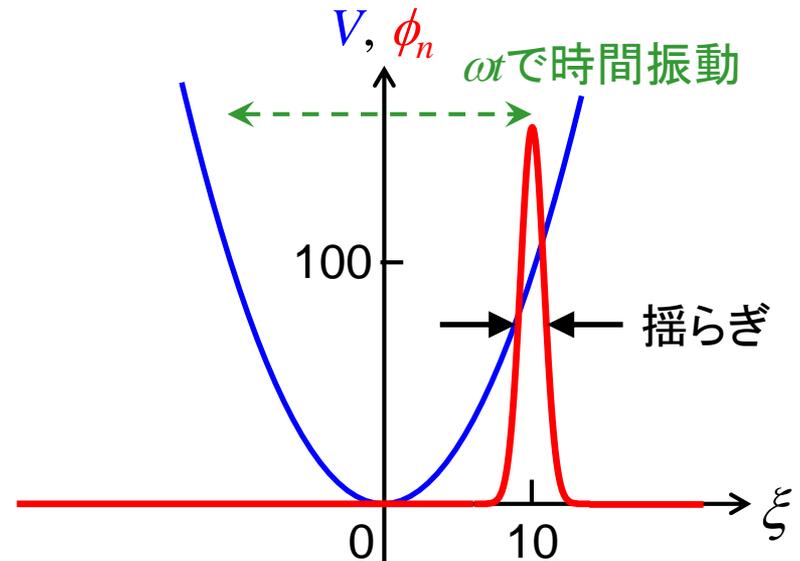
※ (22)は、平均値 $\langle n \rangle = N$ を持つポアソン分布を表す

コヒーレント光状態

$N \sim 9$ のとき



$N \sim 100$ のとき



- 平均光子数が大きくなると、相対的に量子雑音(揺らぎ)が小さくなる
- $N \rightarrow \infty$ の極限において、古典的な電磁波に近づく

コヒーレント光状態

コヒーレント光の平均光子数と光子数揺らぎを、きちんと計算してみる。

Ψ_N のコヒーレント光状態の光を観測したときに、光子数が n 個測定される確率は、

$$P_N(n) = |c_{N,n}|^2 = \frac{N^n \exp(-N)}{n!} \quad (\text{ポアソン分布}) \quad (23)$$

ここで
$$\sum_{n=0}^{\infty} P_N(n) = 1 \quad (24)$$

∴ 平均光子数は、

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_N(n) = N \sum_{n=1}^{\infty} P_N(n-1) = N \sum_{n=0}^{\infty} P_N(n) = N \quad (25)$$

同様に、光子数揺らぎ(分散)は、

$$\langle \Delta n^2 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} (n - N)^2 P_N(n) = \sum_{n=0}^{\infty} (n^2 - 2nN + N^2) P_N(n) = \dots = N \quad (26)$$

→ コヒーレント光の信号対雑音比(S/N)は、
$$\boxed{S/N \equiv \frac{\langle n \rangle^2}{\langle \Delta n^2 \rangle} = N} \quad (27)$$

∴ 平均光子数 N の増加とともに、コヒーレント光の量子雑音は相対的に小さくなり古典的電磁波に近づくことが導かれた

(補足) 物理量の期待値

物理量 A の期待値が、 $\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$ と表されることは、固有関数の直交性と完全性(#88)から理解することができる。

いま、演算子 \hat{A} の固有関数 $\phi_n(\mathbf{r})$ とすると

$$\hat{A}\phi_n(\mathbf{r}) = A_n\phi_n(\mathbf{r}) \quad (n = 1, 2, \dots)$$

ここで、 \hat{A} がエルミート演算子のとき、 $\phi_n(\mathbf{r})$ の完全性より、任意の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ は $\phi_n(\mathbf{r})$ の線形和として

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}, t)$$

と表される。*

$$\therefore \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle \phi_m | \hat{A} | \phi_n \rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n A_n \langle \phi_m | \phi_n \rangle$$

$\phi_n(\mathbf{r})$ の直交性 $\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{m,n}$ より、

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_n \underbrace{|c_n|^2}_{\text{状態}n\text{にある確率}} A_n = \langle A \rangle \leftarrow A\text{の期待値}$$

↑
状態 n のときの A の値

*Miller, "Quantum Electronics for Scientists and Engineers," pp. 121-122, Cambridge