規格化条件と直交条件

電子の波動関数では、全空間に分布する電子を（あるいは、電子の存在確率を）加え合わせば 1 となる必要がある。従って、波動関数の絶対値を二乗した電子の存在確率 $|\psi_n(x,y,z)|^2$ を全空間にわたって足し合わせると 1 になる。

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}|\psi_n(x,y,z)|^2\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1 \qquad (2.20)$$

この条件は「規格化条件」と呼ばれる。
簡単な例として、長さ a の 1 次元の井戸の中の粒子の波動関数

$$\psi = A\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \qquad \text{（A は規格化定数）} \qquad (2.16)$$

は、存在する範囲が 0~a であるので、その全範囲にわたって積分すると、

$$\int_0^a A^2\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\mathrm{d}x = A^2\int_0^a\frac{1-\cos(2n\pi x/a)}{2}\mathrm{d}x = A^2\frac{a}{2} = 1 \qquad (2.21)$$

でなければならない。従って、規格化定数は $A=(2/a)^{1/2}$ となる。

Schrödinger 方程式の解の波動関数は、上記のように規格化されているが、もう一つの条件として、解の波動関数が複数ある時は、どの 2 つの波動関数も互いに直交していなければならない。式で表すと直交座標では

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x,y,z)\psi_m(x,y,z)\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 0 \qquad (2.22)$$

極座標では

$$\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\psi_n^*(r,\theta,\phi)\psi_m(r,\theta,\phi)r^2\sin\theta\,\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi = 0 \qquad (2.23)$$

と書ける。電子の波動関数で考えると、2 つの電子間の静電反発がゼロになっていることを表していることになる。
例として、水素原子の波動関数のうち、1s と $2p_x$ の波動関数が互いに直交していることを示して見よう。2 章の補足説明「水素原子の波動関数」にある 1s と $2p_x$ の波動関数について、規格化定数を外して、積分してみると

$$\begin{aligned}&\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\exp(-r/a_0)\cdot r\exp(-r/2a_0)\sin\theta\cos\phi r^2\sin\theta\,drd\theta d\phi\\&\quad=\int_0^{2\pi}\cos\phi d\phi\int_0^{\pi}\sin^2\theta d\theta\int_0^{\infty}r^3\exp(-r/a_0)\exp(-r/2a_0)dr = 0\end{aligned} \qquad (2.24)$$

となる。ここで、θと r に関する積分は被積分関数が常に正であるのでゼロになることはないが、0~2πにわたるϕに関する積分は明らかにゼロとなる。このように直交に関わっているのは（s 軌道同士の場合以外は）主に角度部分の積分である。