

**16s2008:** 図 8・1 にクーブマンズの近似とイオン化エネルギーのプロットがあるが、原子番号 8 では値が大きくズレているように感じるのですが、これはハートリーフォック方程式に考慮に足りない物が存在しているということか M: 自分で判断できないのはなぜか? ズレていると感じるのは勝手だが、他にも大きくズレている元素はある。ズレているからこそそのクーブマンズの近似である。// イオン化エネルギーの定義を考え、反応熱の定義も思い出せばいいのでは?

**16s2028:** 表 8.3、直接ハートリーフォック計算とはなにが直接なのか。 M: イオン化エネルギーの定義は? 定義に従って考えればいいのでは?

**16s2040:** クーブマンズの近似は多電子原子のみならず分子にも使えるものなのでしょうか M: どちらも多電子系であるが、核の数が異なる。これによってクーブマンズの近似にどんな影響があると考えられるのか? // よい科学理論とは、適用範囲が広いものだという意識はないのか?

**17s2007:** 電子の個数が増えても、1 電子近似の値は厳密解から遠ざかることは無いのでしょうか。 M: あるかもしれないが、私は知りません。それがどうしたのでしょうか?

**17s2028:** 最外殻電子のオービタルエネルギーとイオン化エネルギーが同じ値にならず、近似になる理由は何故でしょうか? M: 16s2008 参照

**17s2029:** クーブマンズの定理に、電子親和力は LUMO 軌道エネルギーと一致するとあったのですが、なぜ一致するのか。 M: 教科書ではイオン化エネルギーについてクーブマンズの近似が書かれていた。なぜそれで近似になるのか考えればいいのでは?

**17s2045:** フェルミ粒子が互いに同じ量子状態をとれないというのはミクロな小さい範囲に粒子が詰まっている場合ですか? M: パウリの原理に、系の大きさについての制限があるのか?

**17s2051:** Eh の単位を用いる利点はなんですか? kJ/mol で統一した方がわかりやすいのではないのでしょうか? M: 原子単位について復習する必要がある? 教科書 pp.299-302 をよく読めばいいのでは?

**18s2004:** 不確定性原理があるのにオービタルエネルギー  $\epsilon$  を求められるのはなぜですか。 M: あいかわらず、定常状態であることを忘れてる。

**18s2006:** 項記号は、電子状態やエネルギーを正確に求めること以外に、他にはどのような場面で用いられることがあるのでしょうか。 M: 勘違いでは? 項記号は単なる記号なので、エネルギーを求めたりできない。// 分類, 命名, 同定 etc.

**18s2009:** p 軌道や d 軌道に電子が複数入るとき、角運動量の最大値と最小値の場合、エネルギーにはどのくらいの違いが現れるのでしょうか? M: 自分で考えてわからないのはなぜか? // (8.55) 式を見ればいいのでは?

**18s2014:** 多電子原子は一つの式で表すことが出来ないのですか M: それが既知の基本的性質 (パウリの原理など) と矛盾しなければ、表わすことはあなたの勝手では? オービタル近似やその他の条件を捨てるのもあなたの勝手。出来上がった式が、多電子原子について分かりやすい描像を持っているかの保証はない。

**18s2018:** 項記号を求めるメリットはなんでしょうか。 M: 18s2006 参照

**18s2027:** クーブマンズ近似とは具体的にどういった近似なのでしょう。 M: 教科書や参考書をよく読めばいいのでは? 16s2008, 16s2028 参照

**18s2029:** ある原子の項記号を考える際、その原子の高スピン状態と低スピン状態ではその差にどのような影響が出ますか? M: 意味不明, “その差” とは何のことか?

**18s2030:** ラッセル・ソーンダース結合はどの原子にも条件なく、項記号を考えるときに使えるのです

か? M: 勉強すれば分かるのでは? // 特定の原子にしか使えない考え方は、科学として どう評価されるだろうか?

**18s2032:** ラッセル・ソーンダース結合において、オービタル角運動量と、スピン角運動の結合に注目し理由はあるのでしょうか? M: 物理学の基礎を復習する必要があるのでは? // どちらも“電子の”であることを忘れてはいけぬ。そして電子は荷電粒子であることをも、荷電粒子が角運動量を持つような運動をすると.....

**18s2034:** ハートリーフォック方程式を計算して求めたイオン化エネルギーは実験値に近い値になっているが、電子が多くなっても実験値に近い値をとるのか? M: 電子の数が多くなると、電子相関はどうなるのだったっけ?

**18s2038:** ハートリーフォック計算で得られる種々の副殻のエネルギーの順番は中性原子のもの大体一致しているとあるが、陽イオン、陰イオンのときどの程度異なるか。 M: 自分で計算してみれば分かるのでは?

**18s2040:** SCF で仮定した波動関数と得られた波動関数を一致させるために繰り返し行うが、完全に一致しないという状況はあるのか? M: 20200630 の 19s2031 参照

**18s2043:** 半奇数のスピンと整数のスピンは動きや反応としてどのような違いがあるか? M: “スピン”という言葉はたとえであって、古典的な自転運動のことではないと、何度も言っているのが理解されていないようで、残念。単なる第四の自由度の名称なので、第一第二第三の自由度の名称として、たとえば縦・横・高さという名称に対応している。縦の値が(原点から) 1 mm と 1 m とで、粒子の運動に違いがあるだろうか? //  $S = 1/2$  と  $S = 1$  とで、スピン磁気量子数  $m_S$  の取り得る値が異なるので、 $-1 < x < 1$  と  $-100 < x < 100$  とで、取り得る値が異なるのと似ているかもしれない。// もちろんフェルミ粒子とボース粒子とでは、したがう統計が異なるので、挙動が異なる場合がある。

**18s2045:** HF 方程式で求められる 1 電子エネルギーの総和が全エネルギーと異なるのはなぜか M: どれだけ異なるかを考えると、二電子積分の項  $\frac{1}{r_{ij}}$  を含む積分が異なる。この項の数は、一電子エネルギーの総和と全エネルギーとで、それぞれいくつになるだろうか?

**18s2046:** 項記号は電子配置がどのようなものかを知り、さらに、エネルギーが安定となる配置がどのようなものになっているかということを調べるために作られたものなのか M: 私は知りません。項記号を作った人に聞けばいいのでは?

**19s2001:** ファック演算子は実効ハミルトン演算子を指すが、実効的でないときはどのようなときですか。 M: 言葉の意味が分からないなら、辞書を見ればいいのでは? // 非現実的・非実際のハミルトニアン (すなわち現実とかけ離れたハミルトニアン) に何の価値があるのか?

**19s2002:** 教科書に、炭素原子の  $1s^2 2s^2 2p^2$  という電子配置を考察するとき、完全に満たされた副殻は無視できるため、 $1s^2 2s^2$  オービタルの寄与を無視することができるかとあるが、多電子原子において、より電子の数が増えた場合にもこの考えは当てはまるのか。また、電子配置の間に何かしらの相互作用は無いのか。 M: “完全に満たされた副殻は無視できる”を、ただ暗記するのではなく、なぜそうなのかを理解する勉強をすればいいのでは? // 配置間相互作用は、電子相関を見積もる手法のひとつ。

**19s2004:** 例のような全スピン角運動量と全オービタル角運動量の時電子の状態はどのようになりますか? M: そういう状態を指定するのが“量子数”

**19s2005:** スピン多重度とは何を表して、なぜ必要になってくるのか M: スピン状態についての呼び名。

**19s2006:** Cr の基底状態の電子配置は  $[\text{Ar}]3d^54s^1$  となり、 $[\text{Ar}]3d^44s^2$  とはならない。このことはオービタル角運動量やスピン角運動量と関係しているのか。 **M:** エネルギーと関係していると言えるが、無機化学の教科書では何と書いてあったか？

**19s2007:** どうして全エネルギーと HF 方程式で求めた 1 電子エネルギーの和が等しくならないのですか？ **M:** 18s2045 参照

**19s2009:** クープマンズの近似によって求められるイオン化エネルギーが実測値に近い値になることと、ハートリーフォックの近似にはどのような関係性があるのでしょうか？ **M:** 別に。独立した話では？ // HOMO, LUMO のエネルギーが、イオン化エネルギーや電子親和力の良い近似になっていることは、HF 法ではない計算で求めたものであっても同じことなのでは？

**19s2010:** 1 電子エネルギーの和と全電子エネルギーの値をより厳密な解にするにはどのようにしたらいいか。 **M:** 自分で考えてわからないのはなぜか？ // 厳密解との差のエネルギーは何か？ それを求めればいいのでは？

**19s2011:** 全エネルギーの式の  $K_{ij}$  (交換積分) は電子を交換しているのでマイナスになると思うのですが、HF 方程式の  $\epsilon_i$  の  $K_{ij}$  はプラスとなっていますが、どういった違いなのでしょう？ **M:** スミマセン、単なる書き間違いのようです。 // 私が書いたものを暗記するような勉強法はやめてください。自分で考えて計算して理解してください。

**19s2012:** “半端な”や“完全な”スレーター行列式とは具体的にどのような状態のことを言っているのですか。 **M:** 言った人に聞けばいいのでは？

**19s2013:** 全エネルギー E と 1 電子エネルギーの和  $\sum \epsilon_i$  とで計算結果が異なるのはなぜですか。 **M:** 18s2045 参照

**19s2014:** クープマンズの近似では電子親和力を求めることは出来ますか？ **M:** 17s2029 参照

**19s2015:** 空間とスピンに因数分解することによって何か便利になったり役に立つ点はあるのか。 **M:** 講義でも説明したのに、伝わってなくて残念。 // 20200711 の 19s2005 参照

**19s2016:** 1 電子オービタルのエネルギーの合計と全エネルギーが異なるのは何によってか。 **M:** 18s2045 参照

**19s2018:** 水素分子イオンなどの多原子イオンでも HF 方程式を使うことは可能ですか？ **M:** 自分で考えて分からないのはなぜか？ // あれは使える、これも使える、と多数の個別の例を暗記することが勉強じゃない。 // HF の原理から考えて、原子核の数は一つに限定されるのか？

**19s2019:** 1 電子オービタルのエネルギーの和と全エネルギーの値が違うのは何が原因ですか。 **M:** 18s2045 参照

**19s2020:** 1 電子エネルギーの和と全エネルギーは一致せず差が生じるとありましたが、電子の数が増えれば差も大きくなるのでしょうか。 **M:** 18s2045 参照

**19s2021:** ラッセル-ソーンダース結合はどんな原子にも適用できますか？ **M:** 18s2030 参照

**19s2022:** 電子が 2px か 2py、2pz のどれかに入る場合、スピンはどれほどの差があるのでしょうか。 **M:** 意味不明。差とは、何と何との差の話か？

**19s2023:** 1 電子オービタルのエネルギー合計が全エネルギーとどれほど異なるかは数値を計算すれば、分かりますが、この差は具体的に何を意味してるのでしょうか。 **M:** 18s2045 参照

**19s2024:** 化学的に興味のある多くの量が  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  程度であることを考えると、相関エネルギーは小さく見えるという記述があるが、例に出されているヘリウムの相関エネルギーは  $110 \text{ kJ mol}^{-1}$  にもかわからず、小さく見えるとは何故なのか。 **M:** 教科書をよく読めばいいのでは？ // 誤読では？ // p.307 によれば HF エネルギーは厳密なもののおよそ 99 % に達していて、差はわずか 1

% である。これは大きいかわ小さいか？

**19s2025:** オービタル角運動量は位置とそれに共役な運動量の積で表されているというのはどういうことですか **M:** 位置に共役な運動量とは何か？ // 角運動量とは何か？ 物理学の基礎 (力学) を復習する必要があるのでは？

**19s2027:** 原子の全エネルギー E と電子エネルギーの和  $\sum \epsilon_i$  との差は何を表すのか。 **M:** 18s2045 参照

**19s2028:** 全エネルギーと 1 電子オービタルの合計が異なるのはなぜですか？ **M:** 18s2045 参照

**19s2029:** フェルミ粒子とボース粒子によって対称、反対称になる以外に相違点は何かありますか？ **M:** 20200707 の 17s2037 参照

**19s2030:** スレーター行列式を使ったハートリー・フォック法の計算は励起電子状態をスレーター行列式に含ませると電子間の相関を考慮したエネルギーを求めることができるのか？ **M:** HF 法を越えて相関エネルギーを見積もる方法のひとつに、配置間相互作用 (configuration interaction, CI) を考慮する方法がある。これは波動関数に基底電子配置以外の電子配置の寄与を混合することによって波動関数を改良する。ここで基底電子配置以外の電子配置とは、定義により、励起状態のことである。原理的には、完全 CI (full CI) を行えば、厳密解になるわけだが、それは無限個の電子配置を考慮する事になり、現実的には不可能である。そこで、基底状態の波動関数の改良への寄与が大きい電子配置のみを選抜して考慮する方法などが開発されている。

**19s2031:** クープマンズの近似の計算値と実験値が異なるのはどのような原因があるのでしょうか？ **M:** 16s2008 参照

**19s2032:** 1 つの電子配置において、多くの ml、ms の組が当てはまることを理解しましたが、特に安定な状態を取る ml、ms を予想することはできますか。 **M:** フントの規則 参照

**19s2033:** クープマンズの近似で得られる計算値を示した図 8.1 では遷移元素はほとんどの値が実験値を下回り典型元素はほとんどの値が実験値を上回る値が得られていることから法則性が見られますがクープマンズの近似はどのような式によって求められたのですか？ **M:** クープマンズの近似の内容とその意味をよくよく考えてみれば分かるのでは？ // シュレーディンガー方程式か何かから導出されるような内容だろうか？

**19s2034:** 2 電子系以降のエネルギーを求めるのにスレーター行列式を用いた全エネルギーと 1 電子エネルギーの和 (N 個) に差が生じてしまうのはハートリーフォック法が厳密ではないからですか。この場合に相関エネルギーを採用するのですか。 **M:** 18s2045 参照 // 相関エネルギーの定義は？

**19s2035:** 教科書で、ハートリーフォック計算をすることで得られる  $\epsilon_i$  は、イオン化エネルギーとなると書かれていますが、 $\epsilon_i$  がイオン化エネルギーとなるのはなぜでしょうか。 **M:** 本気か？ イオン化とは、何がどうなる現象のことか？ そのエネルギーと一電子オービタルエネルギーとの関係は？ もしかして (酸化還元) 電位の意味が分かっていないのなら、物理学の基礎 (電磁気学の初歩) を復習する必要があるのでは？

**19s2036:** スレーターの規則で求めた値は有効核電荷であり、第一イオンエネルギーと解釈していたのですが、スレーターの規則とハートリーフォック法では、どのような違いがありますか？ **M:** 本気か？ // それぞれが何をやっているのか、どういう操作・計算をしているのか、よく考えてみれば、全く違うことをやっているのは自明だと思われるが？ // 電荷とエネルギーが同じものだ (次元・単位が同じだ) というのであれば、物理学の基礎を復習する必要があるのでは？

**19s2037:** Li 以降の N 電子系の HF 方程式による全エネルギーと、1 電子エネルギーの N 個の和で違

いが生じるのはどうしてか。 **M:** 18s2045 参照

**19s2038:**  $K_{ij}$  は  $\phi_i$  と  $\phi_j$  が異なるスピンの時には消えるとありましたが、イマイチ理解できませんでした。どういう意味ですか？ **M:** 自分でどれだけ手を動かして計算して考えて、それでもイマイチ理解できなかったというのでしょうか？ //  $K_{ij}$  などで  $\frac{1}{r_{ij}}$  をはさんだ積分は、当然オービタルについて電子の位置を変数として全空間に渡って積分していますが、本当は単なるオービタルではなくてスピンオービタル (空間の関数とスピン関数との積) であるべきです。すなわちスピン関数の部分が明示的には記載されていない。ではこのときスピン関数をあらわに書くとうなっていると考えればいいのでしょうか?? // 19s2041 も参照

**19s2039:** 同じ電子配置でも項記号の候補が複数ある場合、項記号を決定するには実際にエネルギーを測定してから決定するのでしょうか。 **M:** 項記号は状態の名称であって、エネルギーではない。 // 19s2050 参照 // フントの規則

**19s2040:** 全エネルギーと 1 電子オービタルのエネルギーの合計の差の由来はなんですか。 **M:** 18s2045 参照

**19s2041:** 交換積分の項で表されるエネルギー分は 2 電子が異なるスピンのときに消えるとあったが、どのようなエネルギーが相殺されたのか。 **M:** 消える理由は相殺ではない。 // 19s2038 参照

**19s2042:**  $l$  (エル) の  $z$  成分についての時に、 $z$  成分の和の最大値を取ってましたが、なぜ最大値なのですか。また、最小値の場合はどのようになりますか？ **M:** 角運動量の大きさ  $l$  と、その  $z$  成分  $m_l$  との関係は？ // 自分で考えて分からないのはなぜか？

**19s2043:** 系のエネルギーと 1 電子オービタルのエネルギーの総和の差はなにか **M:** 18s2045 参照

**19s2044:** 量子化学研究の多くは相関エネルギーの計算を目的としていると教科書にあったのですが、相関エネルギーの計算を目的としない研究にはどのようなものがあるのですか **M:** “仮説 1: 系に関して得られる全情報は波動関数から導くことができる。” ですから、より厳密解に近い波動関数を得るために、より厳密解に近いエネルギー (固有値) を得ることが重要なわけで、これじゃあ全ての計算が相関エネルギーの計算を目的と言ってしまう。ということで、それ以外となると、ちょっと想像できません。何かありましたら、教えてください。

**19s2045:** 3 電子以上の場合、HF 方程式での全エネルギーと 1 電子エネルギーの和で、HF 方程式では  $1/2$  の係数が出てくるがなぜこのような違いが出てくるのか？ **M:** 18s2045 参照

**19s2046:** 項記号が原子以外にも活用されることはありますか？ **M:** 教科書 p.385 や参考書をよく読めば、分子の項の記号というものが存在することがわかるはずなのだが...?

**19s2047:** HF 方程式が 1 電子の方程式と言っていたが有効ポテンシャルのところをあらわに書くところの HF 方程式を電子が 1 より多いものに適用できるのは何故ですか？ **M:** 激しく誤解の予感。 // “1 電子の方程式” とは、式の中に電子が一つしか登場しないという意味ではない。主役 (注目している電子, 考慮対象の電子) が一人という意味で会って、当然多電子系なので他にも電子は存在しているが、それらはみな脇役や背景。

**19s2048:** スピン角運動量は  $m_s = -1/2, 0, +1/2$  になりますが、なぜ全スピン角運動量  $S = 0, 1/2, 1, \dots$  というような値を取るのですか？ **M:** 微妙に誤解の予感 // まず量子数の名称を正確に。 // 数学の基礎 (ベクトル) を復習する必要があるのでは？ // 角運動量の合成はベクトル和だが、このとき成分はスカラー和である。

**19s2049:** 第四の自由度としてスピンを導入したが、これを含めたシュレディンガー方程式は作れるのだろうか？ **M:** 20200707 の 18s2032 参照

**19s2050:** 電子配置以外での項の記号の利用の仕方はありますか。 **M:** 微妙に誤解の予感。 // この質問文では、電子配置の違いを項記号で表すかのようなようであるが、それでは教科書 p.317 の 8.8 節の最初の一文を全く理解していないと言わざるを得ない。 // ある一つの電子配置の中に異なる電子状態が複数含まれていることがあるので、それぞれに異なる項記号を付けて区別しようということ。

**19s2051:** 相関エネルギーとは何のエネルギーなのでしょう？ **M:** 定義を確認すればいいのでは？

**19s2052:** 全エネルギーと一電子エネルギーの和が一致しないのはなぜか現代で解明されているのだろうか？ / また、解明されていない場合解明する方法はあるのだろうか？ **M:** 18s2045 参照

**18s6025:** Li 以降の N 電子系について。個々の電子のエネルギー  $\epsilon_i$  を足し合わせた値と、系全体のエネルギー  $E$  の値が計算すると異なる、と習いました。ここで、この違いが生じることに何か物理的な意味はあるのでしょうか？それとも計算したらそうなった、としか言えないのでしょうか？ **M:** 18s2045 参照 // 物理的実在はどちら？