

質問カードには「良い質問」を書くのであって、ふと思いついた疑問や教科書を読んでいてあなたが理解できなかった点についての質問を書くのではない。この違いを理解していないと思われる質問が多数あるようだ。

16S2008: 変分パラメーターの数が多ければ多いほど実験値に値が近づくとの事ですが、例えばそのパラメーターの数が少なければ少ないほどそれに用いた試行関数はより正しく記述されているといえるのですか。

M: 自分で判断できないのはなぜか? // 例えば教科書にあり講義でも説明した水素原子の系で、試行関数であるガウス関数と指数関数は、それぞれ変分パラメータの数はいくつだったのでしょうか?

16S2052: 変分パラメータ Z は試行関数を電子間反発を考慮したものにとすると 2 に近付いて行くのでしょうか **M:** 私は知りません。調べて分かったら、教えてくださいネ // ところで、“電子間反発を考慮した試行関数”とは、どのようなもののでしょうか? 教科書に書かれていた、水素原子型で Z を変分パラメータにしたものは、該当しないのでしょうか?

17S2037: 近似法の求める精度の高さによってパラメータや次数を増やせば誤差を少なくすることができるのですか。 **M:** 勉強すれば分かるのでは? // 日本語が少し変。“近似法の求める精度”とは何か? たとえば変分法が精度を要求するとは??

17S2051: p.270 から、ヘリウム原子について解いていますが、遷移金属などでも精度の高い計算ができるのか。 **M:** 元素の種類によってできるできないの差があると考えの根拠は何か? // 科学ってそういうものなのか? 同じく元素であっても原子番号が異なれば全く別の理論を適用する必要性・必然性があるのか? // 20S2046 も参照

18S2010: 電子が励起した状態の原子は計算上だけでなく現実の電子軌道、構造、に変化があることが確認できるか **M:** 電子オービタルは可観測量ではない。観測可能なのは、電子密度分布や分子構造。// 電子密度分布が異なるので、分子の構造や分子の双極子モーメント、 pK_a などの物性値は、励起状態と基底状態とは異なる。例えばトランススチルベンは、基底状態では平面だが励起状態では $C=C$ がねじれている (シスとトランスの中間) のが有名。

18S2014: 変分法の関数はどこまでなら近似といえるのですか。 **M:** 本気か? だれが言うのか? // あなたは 100 に対して 99.9, 99, 95, 90, 80,..... どこまでなら近似と言えるか?

19S2003: 物理化学実験のレポートが再提出になった場合、修正箇所はどの程度で学生に伝えられますか。(間違いの理由の提示など) **M:** それを知ってどうするのか? それをここで聞く価値はあるのか? // 私は完璧ではないので、全てのミス指摘することは出来ない。全ての修正箇所を指摘してもらった学生 (指摘されることを期待する学生) は、自分で修正箇所を発見して直す能力 (初めから要修正箇所を含まないレポートを書く能力) を養うことができるだろうか?

19S2004: レイリー・リッツの変分法は基底状態以外の状態でも成り立つのでしょうか? **M:** 教科書 p.277 の下の記述を読めばいいのでは?

19S2022: 1 電子ハミルトニアンにおいて、電子間反発の項を無視して変数分離によって解いた時に、無視しない場合と大きな差が生まれることはないのでしょうか。 **M:** 本気か? 表 8.2 をよーく見れば分かるのでは?

19S2049: s 軌道以外の軌道に電子が存在するとした場合、その軌道の概形によって起こりうる電子間距離の場所による差も含めて近似する場合にはどうすればよいか。 **M:** 何をしたいのか、抽象的でよくわからない。

19S2051: 摂動法で近似解を求めた系に関して、別の系を求める際に、近似解を求めた系は使うことができますか? **M:** 20220607 の 21s2002 参照

20S2001: レイリーリッツの変分法において、一般的に変分パラメーターはどれほど用いるべきなのでしょう。 **M:** 系には様々なものがあり、また基底関数系にも色々あるのに、“一般”などあるのだろうか?

20S2004: 変分パラメータはそれ自身に物理的意味を見出すことなく、無作為に追加することでも得られた近似値の精度を向上させるのですか。 **M:** 講義でも (8.16) 式について説明したのだが、伝わっていないようで残念。// 教科書 7.2-7.3 節や参考書をよーく読んで考えればいいのでは?

- 20S2006:** 電子間反発を無視せずに波動方程式を求めると、どうなりますか？ **M:** 本気か？自分で考えてみればいいのでは？まずハミルトニアンは、どうなるでしょうか？
- 20S2021:** ハートリー法から求められるエネルギーが真のエネルギーよりも必ず大きくなるのは、各瞬間で電子同士は互いに避けあい、クーロンエネルギーを下げながら運動していると考えられてるためですか？
M: “必ず大きくなる” は、本当なのでしょう？ここで言う“真のエネルギー”は、何を意味していますか？
- 20S2027:** 変分法でパラメータ α は具体的に何を示すのですか？ **M:** 20S2004 参照
- 20S2029:** 時間に依らない様な磁場中で荷電粒子のエネルギー準位図は調和振動子のように量子化されますか **M:** 本気か？自分で考えて分からないのはなぜか？
- 20S2036:** ヘリウムについてのエネルギーの厳密解を求めるには、人間側にどんな条件が必要となるのか。
M: 正気か？// 三体問題 と言ってみるテスト
- 20S2037:** ヘリウムの有向核電荷を求める数学的手法は変分法と摂動法以外には何がありますか？ **M:** 意味不明。// ちなみに“有向核電荷”とは何でしょうか？電荷はスカラー量であって有向線分で表されるベクトル量ではないと思うのですが.....
- 20S2042:** 永年方程式を用いて、1 次の試行関数の変分パラメーターを求める際に解が虚数になる場合はあるのでしょうか。また、虚数が得られるとしたらそれはどのような場合に得られるのでしょうか。 **M:** 自分で判断できないのはなぜか？// 後半については、私は知りません。調べて分かったら、教えてくださいネ
- 20S2046:** p.302 ページにピケリスが 1078 もの変分パラメータを用いてヘリウムのエネルギーを算出していますが、現代の技術を使えば月日がかかるものの、大抵の原子の近似的エネルギーを算出できるのでしょうか。 **M:** 本気か？技術の進歩によって計算ができるかどうかが変わると考えるのはなぜか？(計算は技術なのか手順なのか？例えば 3 桁の整数同士の掛け算の答えを得るのに、技術の上手・下手があるのか？計算できる人とできない人の違いは何か?) // 17S2051 参照
- 20S2047:** リッツの変分法において求められる厳密解との誤差は何によって生まれるものなのですか？
M: 本気か？自分で考えて分からないのはなぜか？// 変分原理を理解していない？近似解と厳密解は何が違うのか？20S2053 も参照
- 20S2051:** 永年方程式はどうして永年とついているのか？ **M:** 私は知りません。名付けた人に聞けばいいのでは？ :-p
- 20S2052:** 1 つの電子がもうひとつの電子によって遮へいされているとわかりますが、2 つの電子によって核の電荷が弱まるという意味でしょうか？ **M:** 前半について、私にはわかりません。何を言っているのでしょうか？
- 20S2053:** He の基底状態での 2% エラーなど、この誤差は何が原因で起こるのですか。 **M:** 本気か？自分で考えて分からないのはなぜか？// 変分原理を理解していない？そのエラーは何を基準に測られているのか？20S2047 参照
- 21S2001:** レイリー・リッツの変分法の例で 1 次元の箱の中の粒子が挙げられていたが、2 次元の箱の中の粒子でも解くことができるのか。 **M:** 本気か？自分で判断できないのはなぜか？// 次元数が異なると、全く別な理論・手順に基づいて解かなければいけないのか？科学・数学・論理を何だと思っているのだろうか？
- 21S2002:** 変分法で基底状態のエネルギーを求めるとき、水素原子の時もヘリウム原子の時も、変分パラメーターを微分した値が 0 の時に E は最小値になりましたが、微分した値が 0 となるときに E が最大値になることはないのでしょうか。 **M:** 本気か？自分で判断できないのはなぜか？// 講義でも説明したのに、全く理解されていないようで残念。20220607 の 21S2007 参照
- 21S2003:** 調和振動子の基底状態に対する最適化された試行関数と波動関数の誤差の原因はなんですか？
M: 20S2053 参照
- 21S2004:** どうして電子間反発の項があると変数分離ができないのか **M:** 本気か？自分で計算してみれば分かるのでは？
- 21S2005:** いかなる場合でも、変分パラメータを増やすほどより正確な計算結果が得られるのか？ **M:** 全ての場合について検証したわけではないので、私は知りません。

- 21S2006:** 　いつかコンピューターが発展して変分パラメーターを限りなく多く取れるようになったとき、どんな数値でも導き出すことは可能になりますか？　**M:** 本気か？ 自分で考えて分からないのはなぜか？ // “どんな数値でも導き出す” とはどういう意味か？ あなたの欲する数値を答えとして得るということか？ // パラメータの数が限りないということは、メモリなどの計算機資源や計算時間はどれだけ必要になるのでしょうか？
- 21S2007:** 　変分パラメータは虚数ではなく実数でなければならないのか。　**M:** 本気か？ 数学の基礎を復習する必要があるのでは？ // 導関数 $f'(x)$ について、方程式 $f'(x) = px^2 + qx + r = 0$ が実数解を持たない時、元の関数 $f(x) = ax^3 + bx^2 + cx + d$ に極小は存在するだろうか？
- 21S2008:** 　基底状態のエネルギーの実測値はどうやって観測するのか　**M:** 自分でどれだけ調べ・考えたのでしょうか？
- 21S2009:** 　どんな状況下であっても、変分パラメーターを増やすほどより正確な答えを導くことが可能なのですか？　**M:** 21S2005 参照
- 21S2010:** 　ヘリウム原子の基底状態のエネルギーを求める際には、電子間反発項を無視する事で近似的に解を求めることが出来ましたが、より電子数が大きい系（リチウム以降）でもこのやり方は通用しますか。
M: 本気か？ 自分で計算してみれば良いのでは？ // 対象によって、できる・できないが変わる、やり方を変えなければいけない。科学って、そういうものなのか？ 21S2001 参照
- 21S2012:** 　教科書 p.277 の本文に、式 (7.37) のもう一方の解は箱の中の粒子の第一励起状態エネルギーの上限に相当しており、 E_2 の上限ではあるが、かなり粗いものであるとある。なぜ基底状態では非常に一致しているのに、励起状態では粗くなってしまうのですか。　**M:** 既知の系（例えば箱の中の粒子や調和振動子）で考えると、エネルギーが最も低い基底状態とエネルギーの高い励起状態、さらにエネルギーのより高い高励起状態において、その波動関数はその形状において何が違うだろうか？ // 近似のしやすさに違いはあるだろうか？
- 21S2013:** 　レイリーリッツの変分法は二次元や三次元に応用することはできるのですか　**M:** 本気か？ 自分で判断できないのはなぜか？ // 自分で計算してみれば分かるのでは？
- 21S2014:** 　永年方程式を行列式を使わずに解く方法はありますか？　**M:** 本気か？ // “永年方程式” とは、何のことを言うのか？
- 21S2015:** 　ヘリウム原子の基底状態エネルギーを求める際、電子間反発を無視せず計算することは出来ますか。
M: 本気か？ 自分で計算してみれば分かるのでは？ // 教科書 pp.270-272 に記載の計算では、電子間反発を無視したか、無視していないか？
- 21S2016:** 　ヘリウムにおける 1 3 次の摂動論の値が実験値と極めて近いことは、ほかの原子にも言えることなんでしょうか？　**M:** 私は知りません。調べて分かったら、教えてくださいネ。
- 21S2017:** 　教科書 p.271 において、式 (7・21) で得られた値と比較されている「現在最も精度の高い計算結果」とは、どのような計算方法で求められたのでしょうか？　**M:** 本気か？ 教科書 p.302 の表 8.2 (の数値) をよーーく見れば分かるのでは？
- 21S2018:** 　近似を第一励起状態のエネルギーの上限に近づけたとき、永年方程式の項を増やすことで、解を近づけることは どのくらいまで可能ですか　**M:** 本気か？ 教科書 p.263 の “シュレーディンガー方程式をほとんど望みの精度で解くことができる” の意味を理解していないのか？
- 21S2019:** 　二種類の関数の線形結合を試行関数にしてエネルギーをの値を出したら片方の解が第一励起状態エネルギーの上限になったのですが、どのような意味を持つのですか。　**M:** 本気か？ 正気か？ “第一励起状態エネルギーの上限になった” の意味を理解していないのか？
- 21S2020:** 　パラメーターが二つ以上ある試行関数を用いるのはどのような場合がありますか？　**M:** 本気か？ 変分法を全く理解していない予感。// ある系の試行関数を選ぶとき、変分パラメータの数に制限があるのか？
- 21S2023:** 　有効核電荷という概念は、変分法の過程で導き出された考え方なのですか。また、水素原子やヘリウム原子以外の原子について有効核電荷 Z を求めたとき、遮蔽効果はどのように説明されるのですか。
M: 自分で計算してみれば分かるのでは？ 変分法なしで有効核電荷を考えることは可能か？ 無機化学の教

科書にはどう書かれていたか？

21S2024: 変分法ではすべての原子に対して例外なく当てはめることができますか？ **M:** 17S2051 参照

21S2026: 変分パラメータを決める時に結果を、より精度が高いものにするためには物理的性質をよく考察し、考慮することが必要ですか。 **M:** 勉強すれば分かるのでは？ // レイリー・リッツの変分法と言ってみるテスト

21S2028: パラメーターの数を増やすことによってより正確な近似ができるというのはなぜなのでしょう。

M: 本気か？ 自分で考えて分からないのはなぜか？ // 調整する箇所が多いほど、より細かな違いにまで対応できるのは、自明では？ // テイラー展開でもフーリエ級数でも、項数が多くなれば、より近似が良くなるのは自明では？

21S2031: 変分パラメータを利用する際、適しているものに傾向はありますか **M:** 何を聞きたいのか、意味不明。

21S2032: 講義に出てきた実験値はなぜ -2.9033 で固定なのでしょう。 **M:** 本気か？ 正気か？ // 実験事実は変わらない、過去にさかのぼって結果を変えることができないことは自明では？

21S2033: 8 章の式 8.16 に関して、講義の中で物理的な意味はわからないと説明されていましたが、このような物理的意味がわからない式はどのように導出するのですか？ **M:** 導出した人に聞けばいいのでは？ :-p

21S2034: 励起状態のときのエネルギーの上限の近似値が粗くなるのはなぜか。 **M:** 21S2012 参照

21S2035: 変分法の近似が最小の場合が最良の基底状態エネルギーならば、励起状態で考えるとどのような近似をとるのか。 **M:** “どのような近似” とは、何を聞きたいのか分からない。 近似は近似でしょ？

21S2037: 実験値も環境によって精度が高いもの低いものがあったり、誤差があったりするものだと思うのですが、基準となる実験値はどのようにして得られた値から求めているのですか？ **M:** 精度の高低や誤差の大小などは経験からわかるので、精度が高く誤差の小さい方法・環境等を追求すればいいのでは？

21S2038: p.272 で 1 次元の箱の中の粒子の話があったが、3 次元中の箱の中の粒子はどのように考えればいいのでしょうか？ **M:** 本気か？ 自分で考えて分からないのはなぜか？ // 教科書 pp.97-103 や参考書をよーく読めば分かるのでは？

21S2039: 基底状態のエネルギー値が実験値との誤差が少なければその試行関数の形・意味が分からない関数であっても精度が良いとされるのはなぜか？ **M:** 本気か？ // 本当に試行関数の形は分からないのか？ 精度、誤差 とはどういう意味か？

21S2040: 電子間反発の項は無視できるほど小さいと判断できるのはどうしてか **M:** 判断した人に聞けばいいのでは？ // 誰がそう判断したのか？

21S2041: 教科書 p.273 の 7 行目には「量子力学演算子は、その固有値が実数であるためにはエルミートでなければならない」とあるが固有値が虚数の場合、どんなデメリットがあるのか。 **M:** 本気か？ 正気か？ // 私たちの世界で観測される物理量は、実数か虚数か？

21S2042: 7 章の最初のページの変分法の説明である系の基底状態を考えるとありますが励起状態を想定した式は存在しますか？ **M:** (*) 変分法の説明はその記述に尽きる。 それ以外にない。 // 励起状態と一言で言っているが、いったいいくつあるのか？ それらと基底状態とのちがいは何か？ もしも基底状態と励起状態に異なる式が存在するなら、第一励起状態と第二励起状態とで用いるのは同じ式か違う式か？

21S2043*: ヘリウム原子の基底状態の波動関数を各々の電子の 1s 波動関数の積として考えたのはなぜですか。

M: この形の波動関数には 3 つの特徴があります。(1) 個々の電子に対して H 原子の 1s オービタルという一電子波動関数が割り当てられています。これは“電子がオービタルを占有している”という化学的な概念・直感と一致しているため、化学者にとって原子の描像を理解しやすいものになっています。(2) 変数分離形の関数になっているので、電子間のクーロン反発ポテンシャルを無視した完全に独立した電子、すなわち“(水素型原子) × (電子数)”というモデルの厳密解になっています。(3) 波動関数の二乗は粒子の存在確率(に比例する)わけですが、 $|\phi(1,2)|^2 = |\psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)|^2 = |\psi_{1s}(1)|^2 |\psi_{1s}(2)|^2$ であって、全事象の確率は独立事象の確率の積 になっていて、自然な考え方と一致しています。

- 21S2045:** 変分法で変分パラメータを増やしていくと、近似解が厳密解と一致することはあるのですか？
M: 自分で考えて分からないのはなぜか？ // 21S2028 参照
- 21S2046:** レイリーリッツの変分法は、前回の授業で行った変分法に比べて、変分パラメータを増加することができる点から、真値に非常に近い解を得る確率は高いのでしょうか。 **M:** 自分で判断できないのはなぜか？ 21S2045 も参照 // 統計をとったことがないので、私は知りません。(全事象数, 非常に近い解の事象数は?) また“非常に近い”とは、どの位の近さを意味しているのでしょうか？(誤差何 % 以下, とか) 真値がわからない状況で、近いかどうかどうやって判断して事象数を数えればいいのか？
- 21S2047:** より多くのパラメータを含む試行関数を用いることで、もっと良い結果を得ることが出来る。とあるが機械で計算することを前提にかなり多くのパラメータを含めて計算しても 100% の結果を得ることは出来ないのか。 **M:** 本気か？ 変分原理を理解していない予感。 // 100% の結果 (?) が得られるのは、どのような場合か？
- 21S2048:** なぜ永年方程式が意味を持つために永年行列式の値が 0 にならなければならないのか。 **M:** 本気か？ 正気か？ 数学の基礎を復習する必要があるのでは？ // 線形代数・同次連立一次方程式を復習する必要があるのでは？
- 21S2050:** 未知の系の波動関数とエネルギーを展開するときに使った λ はどういう意味を持った文字なのか。
M: 教科書にはそのような記述は無いが、その λ はどこに出てきた話か？ 参考書では説明が必ずあるはずなのだが、そのどこが理解できないのか？
- 21S2052:** 教科書では、近似的方法を使うことによってシュレディンガー方程式をほとんど望みの制度で解くことができる。とありますが、それでも、原子番号が大きくなるにつれて近似の (ばらつきの) 精度は変化するのでしょうか。 **M:** 教科書の“近似的方法を使うことによって～”の記述のどこが理解できないのか？ // “近似の (ばらつきの) 精度”とは何か？