

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。

16S2052: 原子単位系のハミルトニアンでは様々な係数が省略されていて、簡潔になっていますが欠点はないんですか M: 本気か? 自分でどれだけ調べたのか? 自分で考えて分からないのはなぜか? // 次元 (単位) が消えてしまうので、何の物理量を計算していたのか分かりにくくなる。

17S2037: 行列式波動関数からエネルギーを求めることはできるのですか。 M: 本気か? 自分で計算してみれば分かるのでは?

17S2051: よく実験値と計算値を比較して、計算値は何% の誤差があると記述されているが、実験値が誤っていることはないのか? 周知されている正確な値なのか? M: もちろん実験値に誤りがある可能性はゼロではない。しかし計算値と比較するという文脈では、誤っていないものと考えてのが普通では?

18S2010: ^3He と ^4He の様に核の質量が異なる原子では現実の E に違いが現れるのか M: 本気か? 質量数が異なる水素と重水素のエネルギーに違いはあるか? 教科書や参考書をよく読めばいいのでは? // 元素発見の歴史を勉強すればいいのでは?

18S2014: 要点がよく分かりません。 M: そうですか。しかし質問が記載されていない。

19S2004: ハートリーフォック法は平均場近似により 1 電子についての方方程式に書き直せるとありましたが電子数が多い原子になるほど誤差が大きくなるのでしょうか? M: 自分で判断できないのはなぜか? そういう傾向があるのか、私は知りません。// 誤差はどの程度まで大きくなると予想されるか? 誤差が大きくなるとダメなのか? 誤差が大きくなる可能性はあるだろうが、真値がわからないので誤差を正確に見積もることは出来ない。// 誤差の原因は平均場近似だけではないだろう。講義でも説明した通り、重原子になれば別の効果も顕著になってくるので、HF 計算値と実験値との差異が生じる原因はひとつではない。

19S2049: スレーターオービタルのグラフ的な概形は如何なるものか。 M: 本気か? 自分で考えて分からないのはなぜか? // 自分で関数の絵を描けばいいのでは?

19S2051: SCF 法で波動関数の一致を得られないことはあるのでしょうか? M: HF 方程式の解は、つじつまの合う解になっているはずだ、とは言えると思う。

20S2001: 摂動論の方法で計算する際、非摂動ハミルトン演算子の計算にさらに近似法を使ってもいいのでしょうか? それとも厳密解の部分までを非摂動ハミルトン演算子にするべきなのでしょうか? M: 20220628 の 21S2034 参照

20S2004: 2s 軌道における電子のシュレディンガー方程式をとく際に、2p 軌道に平均場近似を行うならば、s 軌道と p 軌道の重なりがある部分での電荷量の和を s 軌道の体積で割るのですか。同様に主量子数の異なる s 軌道に平均場近似を行うならば、2s 軌道と 3s 軌道の重なりがある部分での電荷量の和を 2s 軌道の体積で割るのですか。 M: 意味不明。体積で割るとは、何を意図しているのか?

20S2006: 今日出した課題の波動関数はどうやって求めればいいですか? E の値を代入すればいいのですか? M: “今日出した課題の波動関数” とは、何のことか? // 教科書や参考書をよく読んで勉強すればいいのでは?

20S2010: ハートリーフォック近似法の計算で用いるコンピュータプログラムはどういうものですか。 M: 色々ある。自分で調べてみればいいのでは? // 教科書 11 章や参考書をよく読めばいいのでは?

20S2027: スレーター型以外の他の軌道 (ガウス型など) でハートリーフォック法を使う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? // ハートリー・フォック法で用いられる軌道関数に型の制限があると考えた根拠は何か?

20S2029: エネルギー保存則が成り立たない系はありますか M: 本気か? 自分で判断できないのはなぜか? // 宇宙の大原則であるエネルギー保存則が成り立たないと考えた根拠は何か?

20S2036: 摂動法をヘリウム原子に適用した際は、電子間反発項を 1 次の摂動としているが、2 次以降ではどんな差を摂動と取れば適切なのか。 M: 誤解の予感。// 摂動法の式の導出について、教科書や参考書をよく読んで勉強すればいいのでは?

- 20S2037:** ハートリー・フォック方程式で、適当な ϕ を設定し、 ϕ からハミルトニアン H_{eff} を作成して H_{eff} を基にシュレーディンガー方程式を解いて、 ϕ を求めて、 ϕ を更新して、 H_{eff} を作成し H_{eff} を基にシュレーディンガー方程式を解いて ϕ を求めるを辻褄が合うまで繰り返しますが、辻褄が合うまで繰り返さなくても解く別の方法はないのでしょうか？ **M:** 本気か？ // もしもそのような方法があったとすると、つじつまが合うまで繰り返すよりも計算の手間が少ないので、なぜ広く採用され使用されていないのだろうか？
- 20S2042:** He のエネルギーを変分法や摂動法で計算した値が教科書に載っていましたが、電子が 2 個、3 個と増えていくにつれて電子間による相関エネルギーなどは影響してくるのでしょうか。影響した場合、変分法や摂動法により求められたエネルギーなどの誤差は大きくなっていくのでしょうか。 **M:** 本気か？ // 未だに“ほとんど望みの精度で解を得ることができる”の意味を理解されていないようで残念。
- 20S2046:** 相対論は一般的な量子力学においては適用しても無視できるほどの影響しか与えないのでしょうか。もしそうなら、適用する、しないの区別は何なのでしょうか。 **M:** 本気か？ 影響を無視できるかどうか、どうやって判断すればいいだろうか？
- 20S2051:** 相関エネルギーが計算によって求められるようになった場合、厳密解を得る以外に活用できると予測されるものはあるのか？ **M:** 自分でよく考えればいいのでは？ // 厳密解を何に活用できるか？
- 20S2052:** 多電子原子についてのハミルトニアンについて、電子の遮蔽効果については考えないのですか？ **M:** 本気か？ 例えば He 原子についてのハミルトニアンに、遮蔽効果は入っているか？ // 遮蔽効果は全エネルギーにどのように寄与するか？
- 20S2053:** 今日扱ったヘリウム原子も一次元の話だと思うが、立体構造をとると ϕ はどう表されますか？ **M:** どのように一次元の話になるのか？ // He を一次元の話として式が成り立つと考えるのは、どういうことか？
- 21S2001:** なぜ物質波の波動関数は実数関数ではなく、複素指数関数を使うのか。 **M:** 演算子が実数に限られないのだから、その固有関数も実関数に限ることは無いのでは？
- 21S2002:** 教科書 p.307 で、He の HF 方程式を考えたときに電子間の相関がないということから CE を定義しているが、これは結合の有無（原子、単結合、二重結合、三重結合）や結合の種類（イオン結合、共有結合など）で何か相関関係のようなものは存在するのでしょうか。 **M:** 意味不明. 何を聞いているのか分からない. kws
- 21S2003:** ハートリー・フォック方程式で求めた値は実験値に近い値でした。そこでの誤差は電子相関効果が考慮されていないこととハミルトニアンが非相対論によっていること以外にもありますか？ **M:** 自分で考えて分からないのはなぜか？ // 関数系が完全系ではない。
- 21S2004:** 課題について。授業で課される課題は小テストの扱いなのか？また、採点后に返却はされるのか？ **M:** 小テストの扱いとは、どんな扱いのことか？
- 21S2005:** SCF 法において、波動関数が永遠に一致しない場合はあるのか。また、そのような場合には、どのような原因が考えられるか。 **M:** 19S2051 参照
- 21S2007:** HF 方程式を解くのにつじつまの合う場の方法を用い、コンピュータを使うと容易に解けるとあったが、自分の手で計算するのに容易な方法はないのか。 **M:** 私は知りません. 調べて分かったら、教えてくださいネ
- 21S2008:** 系に縮退があるとき、摂動論は使えるのか **M:** 使えないと考える根拠があるのでしょうか？ // 20220628 の 20S2010 参照
- 21S2009:** ハートリー・フォック法で誤差が発生する要因として、電子が同じ場所に重なって存在する場合があることを挙げられていましたが、電子の大きさは特に考えずに計算を行っているの、計算上そもそも電子が重なるという状況は無いのではないかと考えたのですが、どうでしょうか。 **M:** 本気か？ 電子の位置はどのようにして表すか？ そのような表現において、複数の電子が同一の場所にあるという状況は、あり得ないと言えるか？
- 21S2010:** ヘリウムの 2 つの電子間の反発の影響があるのに、それぞれの電子の存在確率が独立していると考

えられるのは何故ですか。 **M:** 本気か？ 二電子間の反発の影響は、どこにどのような形で表れているか？
// 一つ目の電子がある位置に存在している時、二つ目の電子が存在する位置に関して、どのような制限があるか？

21S2012: つじつまが合う場について、つじつまが合うまで繰り返し計算して解を求めるとある。このとき、最初の段階で仮定する波動関数はどのように選ぶことが望ましいのですか。もしくは、スタート段階として既に決められた波動関数があるのですか。 **M:** 本気か？ 自分で考えて分からないのはなぜか？ // 解により近い波動関数がより良いに決まっているのでは？ その解がわからないのに、スタート段階として決められたものがあるだろうか？ 系によって解の波動関数は様々なのに、予め決められた波動関数があるだろうか？

21S2013: ハートリーフォック方程式以外でつじつまの合う場の方法を使える場面はありますか **M:** 本気か？ 自分で考えて分からないのはなぜか？ (具体的にどこで使えるかを聞いているのではない) // 「解を仮定し、それに基づいて何かを計算し、解を求め直す」というサイクルは、他に応用が効かない考え方なのだろうか？

21S2014: ハートリーフォック法は平面構造の分子ならほぼ正確にエネルギーを計算できるらしいのですが、なぜですか？ **M:** そのように主張している人に聞けばいいのでは？ // “ほぼ正確” とは、どの位正確なのか？ 非平面構造の分子だとなぜ正確にエネルギーを計算できないのか？ 非平面構造の分子で計算されるエネルギーの正確さはどの程度なのか？ 等々、いろいろな疑問がわいてくる。

21S2015: マクロな粒子とミクロな粒子とでは異なる挙動を示しますが、それぞれを分ける明確な基準はありますか。また、基準が無いとしたら、マクロな振る舞いとミクロな振る舞いの中間の振る舞いないし、マクロとミクロ両方の性質が出るといった粒子は存在しますか。 **M:** 本気か？ 自分で考えて分からないのはなぜか？ // 例えばド・ブローイ波長について、ミクロな粒子とマクロな粒子の境界の波長はあるか？ // メゾスコピック と言ってみるテスト

21S2016: レプトンやクォークなどの素粒子にも波動方程式用いて、その挙動を計算で用いることはできますか？ **M:** 本気か？ 自分で判断できないのはなぜか？ // “その挙動を計算で用いる” とは、具体的に何をどうすることか？ // レプトンとは、具体的に何か？

21S2017: 教科書 p.308 「ウーレンベクとハウストミットに従い、電子スピンに対し半整数の角運動量を導入しよう。」とあるが、スピン角運動量が半整数で導入されたのは何故ですか。また、どのような参考文献を読めば理解できますか。 **M:** シュテルンとゲルラッハの実験結果では、電子のスピン角運動量の z 成分は 2 つに分裂する。すなわち多重度は 2 である。オービタル角運動量にならって、スピン多重度が $2S+1=2$ となるためには $S=1/2$ でなければならない。// スピンはめぐる

21S2018: 自然現象が数学的な数値計算で示すことができるのはなぜですか **M:** なぜでしょう？ :-) // 数学的な取り扱いが可能なものについてのみ、科学の対象にしている (?) 数学的な取り扱いが可能なものが非常に発達したため、そればかりが目立っている (?) // なるべく主観を排除し、客観的に自然を取扱おうとするとき、どのような言語を用いて思考するのが最も適切だろうか？

21S2019: ハートリーフォック法の有効ポテンシャルの求め方がなぜどうなるのかわかりません。 **M:** 教科書では詳細には説明されていません。少し上級の参考書を読んで勉強すればいいのでは？

21S2020: 混成軌道が形成される時のエネルギーを求めることは出来ますか **M:** 自分で求めてみれば分かるのでは？ // そもそも“混成軌道が形成される時のエネルギー”とは、具体的に何か？

21S2022: 電子の数が多くなるにつれて、ハートリーフォック方程式で得られるイオン化エネルギー値は厳密な値から離れるのでしょうか？ **M:** 19S2004 参照

21S2023: つじつまの合う場の方法は、ハートリー-フォック方程式以外に用いることは出来ますか。
M: 21S2013 参照

21S2024: 多電子原子でも単原子と同じような操作で導くことは可能か。 **M:** 意味不明、何を聞きたいのか？
// 電子の数と原子の数は独立な話なのでは？

21S2025: 摂動論を使わずに、相関エネルギーの差を少なくできる計算法ってあるんですか？ **M:** もちろん王道は配置間相互作用 (configuration interaction, CI) だが、最近は MO とは全く別の DFT とかもある (HF の補正ではない)。

- 21S2026:** オービタルの概念を捨ててまで 1078 個のパラメーターを用いて精度を上げようとしたのはなぜか。
M: 計算した人に聞けばいいのでは? :-p // 当時 (1959 年ごろ) としては、量子力学を突き詰めると、どこまで正しい答えが得られるかを確かめる意味があったのかも。
- 21S2028:** 課題について行列要素の H_{20} と H_{02} や H_{30} と H_{03} の値がイコールとならなかったのですが、これらの固有値はどのようになるのでしょうか。 **M:** ハミルトニアンはエルミート演算子なので、 $H_{ij} = H_{ji}^*$ が成り立っているはず。課題では試行関数を実関数に選んでいるので $H_{ij} = H_{ji}$ となるはずなのだが.....
// 実対称行列またはエルミート行列でないなら、固有値は実数とは限らない。
- 21S2029:** 摂動法で系を求める時に摂動法により近似解を求めた系を類似性のある系として採用することはできるのでしょうか。 **M:** 20S2001 参照
- 21S2031:** オービタルの概念を放棄して使った 1000 以上のパラメータで精度を上げたとしてもそれは正しいと言えるのですか。 **M:** 本気か? 未だに変分原理を理解していないのか?
- 21S2032:** si 単位の質量はなぜ改訂されたのか。 **M:** 本気か? 自分でどれだけ調べたのか? // 今次の改定前は、質量の基準は人工物のキログラム原器だった。人工物・具体的な物体を基準にすることは、基準の安定性や普遍性の観点から好ましくない。
- 21S2033:** HF 方程式について、SCF 法を用いて繰返し計算すれば求められるとありますが、最初に仮定する形はどのようにして選ばれるのですか? **M:** 21S2012 参照
- 21S2036:** 電子の数が増えると相関エネルギーはどのように変化していくのでしょうか。 **M:** 19S2004 参照
- 21S2037:** なぜ、同じ方法で考えているのに相関エネルギーの差が無視できる原子とできない原子があるのですか? 相関エネルギーの大きさは何に依存しているのですか? **M:** 19S2004 参照
- 21S2038:** p.299 で化学者にとってヘリウムが一番関心の低いものに見えているとあるが、主にどういうことで用いられるか? **M:** 本気か? ヘリウムはどのような化学的な性質を持っているか? それはなぜか? // ヘリウムの用途について、自分で調べてみれば良いのでは? // ぱっと思いつくものは、冷媒、不活性雰囲気を作るガス、ガスクロマトグラフィーの移動相, etc.
- 21S2039:** 全事象は独立事象な積であるためそれぞれの波動関数の積が全体の波動関数になるということでしたが、相互の存在確率に相互に影響しあっているため、独立事象ではないと思うのですが、どうして独立事象になるのでしょうか? **M:** “相互の存在確率に相互に影響しあっている” とは、どういうことか? // “問題を単純化して、詳細は後から” とか “まずは簡単なモデルを考え、不足があれば後からモデルを精密化” とか “分割統治” という発想はないのだろうか? 闇雲に難しい問題の全体に突進していても、手のつけようがないじゃないか。// まずはオービタル近似や独立粒子近似で、電子相関は後から。
- 21S2040:** イオン化エネルギーの実験値と近似値に誤差が生じてしまうのは分かりますが、単位から分かるようにその誤差はかなり大きいものではないでしょうか。近似値としては不十分なように感じたのですがなぜ採用されているのでしょうか。 **M:** HF 法が基本的で素直な考え方だから、発展的考え方の土台となるものだから、歴史的経緯もあるかもしれない。// 学問の発展・進展というものを想像できないのか? 初めから完璧な理論が天啓として与えられるのではない。
- 21S2041:** 教科書 p.306 の (8・18) で $1/r_{12}$ を 2 つのオービタルで挟んでいるが、 $1/r_{12}$ はなぜハミルトニアンのように挟む必要があるのか。 **M:** 本気か? その式は、どこからどうやって導出されたのか? // 数・変数の積の順序を変えると答えはどうか? あなたは挟まないように書けばいいのでは? // 電子間反発項もハミルトニアンの一部では?
- 21S2042:** ハートリーフォック法で全ての多電子原子についてシュレディンガー方程式が解けますか? 改良を進めることで、ほとんど厳密なエネルギー値を得ることができるとありましたが、差異はどの程度ありますか? **M:** 本気か? 自分で判断できないのはなぜか? // 原子により (電子の数により) 解ける解けないの違いが生じる理由があるのだろうか? // “ほとんど厳密な~” については、厳密解が知れていないのだから、差異を求めようがない。しかしそれでも “ほとんど厳密” の表現から想像出来ることはあるのでは?
- 21S2044:** (8・36) 式の積分を 2 電子系では空間部分とスピン部分に分解出来るが、一般には分解出来ない、というのはどういうことでしょうか **M:** 自分の手を動かして計算してみれば分かるのでは?

21S2045: SCF 法は波動関数の辻褄が合うまで繰り返すとのことでしたが、波動関数が一致しないことはあるのですか？ **M:** 19S2051 参照

21S2047: 変分法も摂動法も望みの精度で近似することができるが、ではなぜこの 2 つの近似の仕方があるのか。また、この 2 つを使い分ける基準があるのか。 **M:** 近似の方法に色々あってはイケナイのか？ なぜイケナイのか？ この二つ以外の近似の仕方があってはいけないのか？ // 状況に応じて好きにすればいいのでは？ この場合にはこっちを使わなければイケナイなどという制限があるのか？ 系や前提条件、あつかう事象の理解のしやすさ等々から自分で考えればいいのでは？

21S2048: ハートリー・フォック方程式を解く際に、つじつまが合う場合以外で他の解き方はあるのか。 **M:** 自分で考えてみれば良いのでは？

21S2049: 電子数が 3 以上の場合もハートリーフォック方程式で 2 電子の時と同様に解けますか。 **M:** “同様に” は、何を意味しているか？ // 教科書にも記載の通り、二電子系ではオービタルとスピンに因数分解できるが、三電子以上の系ではそれはできない。すると HF 法は二電子のときと三電子のときとで同じと言えるか？

21S2052: 今回の課題について、 H_{01} と H_{10} では値が異なり、 $H_{01} \neq H_{10}$ となってしまうと気がついたのですが、やはり $H_{ij}=H_{ji}$ は成り立たないのでしょうか。 **M:** 21S2028 参照