

- 16S2052:** ハートリーフォック法でも、電子がより多い原子について考えるときは、電子相関が大きくなって良い解を得られなくなっていくのでしょうか M: 21S2034 参照
- 17S2037:** シュレーディンガーの方程式ではナトリウムの原子スペクトルは 590 nm 付近に一つの線があると予想されるが、実際には二重線が観測されたとありますが、これを計算によって厳密に求めることはできるのでしょうか。 M: 今ではスピンに由来する現象だとわかっているの、そういう項を付加すればよい。
- 17S2051:** ないです M: そうですか。しかし質問が記載されていない。
- 18S2010:** 内殻の遮蔽によって最外殻が感じる正電荷は弱まるが、それは原子の電氣的な性質に影響するのか M: “原子の電氣的な性質” とは、具体的に何か？
- 18S2014:** 各軌道のスピン多重度は決定できるものですか。 M: 軌道毎にスピン多重度を考えるわけではない。
- 18S2018:** 相関エネルギーのように考慮しきれないエネルギーは他にあるのでしょうか。 M: 例えばスピン軌道相互作用とか、スピン交換相互作用とか、スピンに関する物は、普通は考慮されていない。
- 19S2004:** スレーター行列式を使ったハートリー・フォック法で電子間の相関を考慮したエネルギーはどうすれば求められますか？ M: 21S2036 参照
- 19S2049:** p.305 の式 (8・15) について、式を規格化していないとある。規格化する必要があるからこういった記載があるのか、そもそもこれについて規格化する必要がないのか。 M: 本気か？ 波動関数の定数倍にはどんな物理的な意味があるか？ 規格化にはどんな物理的な意味があるか？
- 19S2051:** 電子が 3 つ以上の原子のシュレーディンガー方程式でスピンを考慮しなければならないのであれば、シュレーディンガー方程式を解くのにスピン量子数は用いるのでしょうか？ M: 量子力学の基本原則を復習する必要があるのでは？ // 普通のシュレーディンガー方程式で求められる波動関数は、仮説 1 によれば粒子の位置の関数である。そこにスピン量子数は関与するか？
- 20S2001:** ハートリーフォック方程式において、原子量が大きくなると、どうして実際の値とのずれがより大きくなるのでしょうか？ M: 21S2034 参照
- 20S2004:** 相関エネルギーより、厳密なエネルギーでは電子間に相関がないと定義されていますが、実効的なポテンシャルを介した相互作用が存在することは相関が有ることと同じではないのですか M: どの議論をするときに何を前提としているかなど、ごちゃまぜにして混乱しているのでは？ // “厳密なエネルギーでは電子間に相関がないと定義されています” は、本当か？ どこにそんな定義が書かれているか？
- 20S2006:** 試行関数'は何を表しているんですか？ M: 正気か？ // 何の試行なのか？
- 20S2010:** SCF 法で、 $\phi' = \phi$ がいつまでも成り立たない場合はあるのでしょうか。その場合はどのように解くことができますか。 M: 21S2041 参照
- 20S2021:** 高スピンと低スピンが存在する錯体を考えたとき、熱や圧力を加えるとスピントロニクスを引き起こすことができ、その錯体の磁気モーメントを計算すればどちらか判断できますが、一方のスピン磁化率から求められる磁気モーメントと理論値が一致しないのは電子とスピン間とで相互作用が働くためですか？ M: その理論が現実を完璧には反映していないということ。(その理論ではスピンオンリーとか言っていて、軌道角運動量のことは考慮されていない)
- 20S2027:** 原子番号の大きい原子ほどエネルギーを求めるために考えなければならない電子が増えて計算が難しくなっていきますが、イオン化エネルギーや電気陰性度の大きさのように周期表に沿った規則性など、考える上でヒントになるものはないのであるか？ M: 何を考える話か？ イオン化エネルギーの周期的な変化が計算で再現されている様子が教科書には載っているが...(?)
- 20S2029:** スピンの影響を反映するシュレーディンガー方程式はたてられますか。 M: スピン演算子にもとづくエネルギー項を含んだ演算子を用いた固有値方程式を考えればいいのか？ (少し上級の参考書 (例えば磁気共鳴の方面など) を読んで勉強すればいいのでは？
- 20S2036:** 量子化学研究の中で、ハートリー-フォックオービタルを 0 次の波動関数として摂動論によって相関エネルギーを計算する方法を開発しているとあるが、0 次の波動関数とは非摂動の波動関数とは違うの

か。 **M:** 違わない。摂動論で、各次数の補正項 (エネルギーと波動関数のそれぞれ) を求める手順で、ゼロ次のもの

20S2037: 配置間相互作用法は HF 法よりどのように厳密なのでしょう。 **M:** 異なる電子配置の波動関数を混ぜることで、波動関数を改良する。実質的に波動関数の基底を拡張する効果があると考えられる。

20S2042: つじつまの合う場の方法で、 ϕ と一致する ϕ' が得られないということはあるのでしょうか。それとも、どんなに長い計算でもいずれは一致する ϕ' が得られるのでしょうか。 **M:** 21S2041 参照

20S2046: 行列式の任意の 2 行または任意の 2 列のと同じであると行列式が同じになる性質はパウリの排他原理を満足するのに重要なのは分かりますが、もうひとつの行列式の値が任意の 2 行または 2 列の交換によって符号を変える性質が重要になる理由は何でしょうか。 **M:** パウリの排他原理や行列式に性質について、激しく誤解している予感。教科書や参考書をよく読んで復習する必要があるのでは？

20S2047: ハートリーフォック近似において電子スピンに対して半整数の角運動量を導入する理由は何なのか。今までのように整数に制限できない理由は何なのか。 **M:** 電子スピンに対する半奇数のスピン角運動量量子数は、スピン磁気量子数で表される状態の実際の数 $2S + 1$ で、軌道角運動量におけるものと同形で表現されるようにするために必要。

20S2051: つじつまの合う場の方法ではどうして ϕ_1 と ϕ_2 の値が近づいていくのか？また、値が循環してさらに近づけることができなくなるといったことはないのか？ **M:** HF 方程式の正しい解であれば、つじつまが合っている。// 21S2041 参照

20S2052: 試行関数を、電子 2 つのオービタルの和ではなく積で考えるのはなぜですか？ **M:** “全事象の確率は独立事象の確率の積” と何度も述べていたのだが、全く理解されていないようで残念。

20S2053: 相関エネルギーの誤差はどのくらいまでいくと見過ごせるのですか。 **M:** 本気か？客観的絶対的な基準などあるのか？// 仮に見過ぎず・見過ごせないの境界があったとして、その直前直後で、本質的に何が異なるのか？相関エネルギーの大きさに決定的な違いになるのか？

21S2001: 原子単位系を利用するとあるが、その利点とはなにか。 **M:** 本気か？教科書や参考書をよく読めば分かるのでは？

21S2002: 今回、ヘリウムの基底状態のエネルギーを求めるのにハートリーフック法などを利用していますが、コンピューターを用いた最も精度の高い計算結果はどのような計算方法によって求められているのでしょうか？ **M:** ハートリー・フォック法に電子相関を考慮して、また基底関数系も大きくとる。電子相関を考慮する方法は種々あるが、原理的には Full-CI が最高レベルかと思われるが、多分計算時間が非現実的なものになる。

21S2003: 多電子分子でシュレーディンガー方程式の解をハートリーフォック近似などを用いずに導く方法がありますか？ **M:** そりゃあるでしょうね。しかし、あえて普段一般的に用いられていない特殊な方法を採用する理由があるのだろうか？

21S2005: 仮定や計算方法が正しいと言える「error の値」に基準はあるのか。 **M:** 意味不明。何を聞きたいのか全く分からない。

21S2006: ヘリウム原子で電子スピンを考慮する必要がないのはなぜですか？ **M:** 教科書にも説明が記載されているのだが、そのどこが理解できないのか？// 自分で手を動かして計算してみれば分かるのでは？

21S2007: つじつまのあう場の方法は HF 方程式を解く以外に用いられることはないのか。用いられることがある場合はどのようなときか。 **M:** 自分で工夫して、色々な所に応用すればいいのでは？

21S2008: ハートリーフォック法でも水素のエネルギーを求めることはできるのか？ **M:** 一電子の系なので厳密解が得られるのに、敢えて近似解を求める意味があるのだろうか？// 自分で手を動かして計算してみれば分かるのでは？

21S2009: 電子数が増えるほどエネルギーを求めるために考えなければいけない電子が増え、式を解くのは困難になっていきます。それに対して、式を簡単にする方法や、電子エネルギーの大きさの規則性等はないのでしょうか。 **M:**

21S2010: ハートリー・フォック法のやり方で近似的にシュレーディンガー方程式を解けるという考え方がすご

い発想だと感じたのですが、このやり方を考えついた歴史的背景などはあるのでしょうか。 **M:** 考えていた人に聞けばいいのでは? $:-p$ // ヒュッケル法はもっと大胆な近似を採用している。曰く、全 π 電子ハミルトニアンはひとつの π 電子についてのハミルトニアンの和で書けるものとするが、その一電子ハミルトニアンの中身は特に検討しない (つまり、何だかわからない一電子ハミルトニアンの和で書けるとしている)。そしてこの一電子ハミルトニアンによる一電子エネルギーを α というパラメータであらわす (行列要素の積分を具体的に計算しない)。

21S2012: 多電子原子について、オービタルを球対称として考えていた。原子オービタルの形が異なる (球体ではない形) 場合、球対称の時と同様にしてオービタルを球対称とし、項を考えれば良いのですか。また、原子の最外殻が球体として捉えられる場合は、そのまま拡張するだけで良いのですか。 **M:** 正気か? 電磁気学を復習する必要があるのでは? // 多電子原子における電子が感じるポテンシャルが球対称でない理由があるのか? 点電荷間に働くクーロン引力は、電荷間の距離のみに依存し、角度などには全く依存しない (すなわち球対称である) ことは、電磁気学の基礎では?

21S2013: 水素原子のオービタルは節をもつのに対してスレーターオービタルの動径部分が節をもたないのはなぜですか **M:** 微妙に勘違いの予感 // 定義

21S2014: ハートリーフォック方程式は全ての多電子原子について適用可能ですか?? **M:** 正気か? 適用可能ではないと考える根拠は何か? // 科学は、このような場合についてどうなることを目指して発展してきたか。// 適用できない原子があったとして、適用できる原子とのちがいは何か? 原子番号や電子数以外に特別な違いがあるのか? で、電子数の違いが、本当に HF 法を適用する時の障害になるのか?? (数式をじっくり吟味すれば自明では?)

21S2015: 本日の講義内で、化学から軌道概念を取り除く事は望ましくない的内容があったが、過去、軌道概念無しで、化学を説明しようとした人物はいますか。 **M:** 化学史を勉強すればいいのでは? // もちろん原子・分子の概念が確立されていない時代は、軌道など考えるまでもないのは明らかでは?

21S2016: 摂動論をより電子の多い原子に使用して行く場合、関数電卓で扱えないよう高次の方程式は解くことを諦めて別の方法を探るしかありませんか? **M:** 本気か? 方程式を解くために使える道具は関数電卓だけなのか?

21S2017: オービタルの概念を捨てると、どうしてエネルギーを厳密解に近い値で求めることができるのですか? **M:** “オービタルの概念を捨てさえすれば、必ずエネルギーが厳密解に近くなる” というわけではない。教科書 p.305 の記述をよく読めば分かるのでは?

21S2020: SCF 法で波動関数の一致がえられないことはありますか? **M:** 21S2041 参照

21S2022: 波動関数 Ψ_2 がヘリウム原子の基底状態の波動関数として実験的に知られているとありますが、理論的に Ψ_2 が利用されている理由もしくは Ψ_1 がダメな理由は説明出来ないのでしょうか? **M:** 本気か? 教科書や参考書を読んでも分からないのはなぜか? // パウリの排他原理と言ってみるテスト // 何のための理論なのか? 理論は何のためにあるのか?

21S2023: SCF 法で繰り返し計算を行っても収束しない場合はありますか。また、その理由として何が考えられるのですか。 **M:** 21S2041 参照

21S2024: He のハミルトニアンはヘリウム固有のものでしょうか? **M:** 正気か? 自分で考えて分からないのはなぜか? // He のハミルトニアンにはどんな項が含まれているか? 別な系で同じ項を含むことがあるだろうか?

21S2025: 摂動論において、非摂動部分の計算にさらに近似値法を使った方が良いのですか? それとも厳密解がわかるまで計算した方が良いのですか? **M:** 何かの勘違いでは? // 厳密解が得られない、厳密解が分からないから近似解を用いているのだが... // “方が良い” とは、一体全体あなたは何をしたいのか?

21S2026: ハートリー・フォック法では 1 電子について方程式に書き直すとありますが、電子の位置を平均すると、それによって誤差は生じないのですか。 **M:** 自分で判断できないのはなぜか? // そりゃ、近似を導入するのだから、厳密解とは異なるところがあるでしょうネ。しかし実験値と計算値の一致が良いことが教科書でも説明されているのだが。

- 21S2028:** つじつまの合う場の方法で V_1^{eff} を求める際にどのように $1/r_{12}$ を求めるのでしょうか。 **M:** 激しく勘違いの予感. どのような方法であっても, $\frac{1}{r_{12}}$ を求めてなどいないが...(?) // もちろん期待値は求めることができる.
- 21S2031:** ハートリーフォック法の 1 粒子のエネルギー固有値を全て加えた値は系全体のエネルギーを表していないようですが、このエネルギー固有値に物理的意味はあるんですか **M:** 本気か? 一電子エネルギーの合計が系の全エネルギーに一致していなければいけないのはなぜか? // 一電子エネルギーという物理的な意味があるのでは?
- 21S2032:** 量子力学で死後の世界を解明することはできるのでしょうか。 **M:** あなたはどう考えますか? // そもそも“死後の世界”とは何か? どのように定義されるのか? 物理的に観測可能な世界なのか?
- 21S2033:** スレーターオービタルとハートリーフォックオービタル (HF オービタル) について HF オービタルはスレーターオービタルから得られたものだと考えると、スレーターオービタルに対して何が補填されているのですか? **M:** その前提は正しいのか? 正しくなければ無意味な質問.
- 21S2034:** 電子の数が多くなればなるほどハートリーフォック方程式から得られるイオン化エネルギーの値は厳密な値から離れるのか **M:** 21S2034 参照
- 21S2035:** $\Psi(1,2)$ と $\Psi(2,1)$ が区別できないとあるが、量子数が定義できるのに区別できない原因は何か **M:** 同じ状態にあるミクロ粒子は互いに区別できないと教科書や参考書に記載されているのだが、そのどこが理解できないのか?
- 21S2036:** HF 法をより多くの場面で適用できるようにするために、関連エネルギーをより小さくする方法はありませんか。 **M:** HF 法は HF 法であって、それ以上でもそれ以下でもない. また定義により、HF 法で関連エネルギーを求めることは出来ない. // 21S2046 参照
- 21S2037:** つじつまの合う場とは何を満たした時につじつまが合ったといえるのですか? // 厳密解として利用される実験値はどのような条件下で測定したものに限られますか? **M:** 講義で SCF の説明をしたり、教科書にも説明されているのだが、どこが理解できなかったのか? // 本気か? 実験値は実験値であって、シュレーディンガー方程式の厳密解ではないのだが、未だに理解されていないようで残念.
- 21S2039:** スレーターオービタルで計算した値と実験値のずれは、動径部分の節を持たないことによるものなのでしょうか? **M:** 自分で判断できないのはなぜか? // もちろんその可能性はあるが、それだけではないとも考えられるのでは?
- 21S2040:** 実験値が分かっているものに対して近似値を求める必要性はどこにあるのでしょうか。 **M:** 一般には、近似法の検証、実験値がなぜその値なのかの理解の増進、などなど.
- 21S2041:** ハートリー社 D 倭[ⓧ]奪[ⓧ]ⓧ璽[ⓧ]帛[ⓧ]織[ⓧ]襪[ⓧ]魑[ⓧ]𪔐[ⓧ]𪔐[ⓧ]觀[ⓧ]當[ⓧ]霸[ⓧ]世[ⓧ]蔣[ⓧ]譚[ⓧ]汎[ⓧ]梓[ⓧ]悛[ⓧ]瑤[ⓧ]譚[ⓧ]珍[ⓧ]阿[ⓧ]里[ⓧ]發[ⓧ]里[ⓧ]茲[ⓧ]衢[ⓧ]イ[ⓧ]譚[ⓧ]討[ⓧ]襪[ⓧ]海[ⓧ]箸[ⓧ]呂[ⓧ]匹[ⓧ]里[ⓧ]茲[ⓧ]△[ⓧ]砲[ⓧ]鋳[ⓧ]襪[ⓧ]里[ⓧ]8[ⓧ]踏[ⓧ]辰[ⓧ]秦[ⓧ]犧[ⓧ]迢[ⓧ]迢[ⓧ]茲[ⓧ]辰[ⓧ]凸[ⓧ]檻[ⓧ]隆[ⓧ]悛[ⓧ]瑤[ⓧ]𪔐[ⓧ]イ[ⓧ]譚[ⓧ]討[ⓧ]辰[ⓧ]討[ⓧ]靴[ⓧ]坪[ⓧ]△[ⓧ]海[ⓧ]箸[ⓧ]呂[ⓧ]覆[ⓧ]い[ⓧ]里[ⓧ] **M:** まず前提として、HF 方程式の正しい解は、つじつまのあう場になっていることは明らか. // SCF を行うときに実際には、あるサイクルで求められた HF オービタル $\phi^{(n)}$ で、仮定したひとつ前の波動関数 $\phi^{(n-1)}$ をすっかり置き換えるわけではない. 例えば $\phi^{(n-1)} + \lambda\phi^{(n)}$ (λ は小さな定数値) のように、波動関数を少しだけ変化させるなどすることで、目的の関数から大きく離れて行ってしまうことを抑制する.
- 21S2042:** 電子スピンについて、スピンの変化や高スピン状態の時遷移した場合の影響はどう考慮するのですか? **M:** 別に、普通に考慮すればいいのでは? // スピンの状態を表す関数 (スピン関数) を考える.
- 21S2043:** ポテンシャルエネルギーが実効的であるとはどういうことですか。 **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?
- 21S2044:** スレーターオービタルの動径部分が節を持たないというのはどのような意味を持つのですか **M:** 別に、そのまんまの節を持たないという意味では (?)
- 21S2045:** 教科書 p.307 に、ヘリウムのハートリーフォックエネルギーの厳密なものとの差は容認できるものではないとありますが、誤差の大きい方法を用いるのはなぜですか? **M:** 勘違いの予感. 誤差はどのくらいか? // 21S2052 参照
- 21S2046:** ハートリーフォック極限で得られた E_{HF} を厳密な結果の E_{exact} に近づけるためには、どのように

近似するのがいいのか。 **M:** HF 法で得られた値 E_{HF} は, HF 法の範囲内では改良のしようがない。そこで post-HF として摂動論 MP2, MP4 や配置間相互作用 (CI) があると講義で説明したのだが, どこが理解できなかったのか?

21S2047: p.306 に「この確率分布は古典的に電荷密度と解釈できる」とあるが、なぜここで古典的という言葉を使っているのか。現代ではまた捉え方が違うのか。 **M:** 全然違う。// 直感的理解は古典的描像と結びついている。一方、量子力学的描像には直感的理解に反する場合が多い。

21S2049: 近似の誤差を実験値との差で示していますが、実験値にも誤差があるので必ずしも近似が上手くいっているとは限らないのではないのでしょうか **M:** 本気か? そもそも計算値は何を目指しているのか?

21S2052: ヘリウムの相関エネルギーについて、ハートリー・フォックエネルギーは 110 kJ/mol の差があり、容認できないとされているのに広く用いられているのは解釈が容易であるということの他に理由はあるのでしょうか。 **M:** 完全に一致しなければ使えないとなると、使える道具 (計算方法) は現在のところ存在しないことになるが (?) // “容認できない” とは、常に必ず容認できないのか? // どの程度の誤差があるかをわきまえていれば、充分に使える... というか活用すればいいのでは?