16s2008: 厳密解と異なる値を得る波動関数のつじつまが合っているとはどういうことか
M: 19s2050 参照

16s2028: 厳密解はずれや誤差などないのか。 M: 未だに“厳密解”の意味を理解していない人がいるのにガッカリ。// “方程式 $x^2 = 2$ の厳密解は $\pm\sqrt{2}$ である。” $\sqrt{2}$ に誤差やずれなど考えられない。

16s2040: 窒素分子のように三重結合を持つ分子は相関エネルギーが高くなるのでしょうか M: 三重結合の有無と相関エネルギーの大小との間に相関があるかどうか、私は知りません。調べて分かったら、教えてくださいネ

17s2007: 非摂動部分の計算をする際に、さらに近似法を使っていいのでしょうか、それとも非摂動部分の厳密解が分かるところまでの計算をすればいいのでしょうか。 M: 20200616 の 19s2044 参照 // 後半の“非摂動部分の厳密解が分かるところ”とは、何のことか?

17s2028: 教科書 p.301 の (8.4) 式に表されるハミルトニアンを原子単位を用いれば (8.5) 式のように簡略化する過程がよく分かりませんでした。教科書 p.300 の表 8.1 の SI での値を (8.4) 式にただ代入するだけでは (8.5) 式のようにならないと思うのですが何か特殊な操作を行う必要があるのでしょうか M: SI での値を代入するのではなく、原子単位の値 (1) を代入する。// 物理現象は単位系に依存しないので、(本当は) 数式が単位系に依存しているのはオカシイ。数式は単位系によらず同一であるべき。

17s2029: 実験値と計算値ではどちらのほうが信頼できる値といえるのか。 M: 18s2043 参照

17s2037: 原子単位の間違った例で、 $\sim$ a.u. と表してはならないとありましたが、正しく使うならその物理量に適した単位 (r であれば a0) を最後に付ければ良いということですか。 M: 自分で判断できないのはなぜか? // (物理量) = (数値) $\times$ (単位)

17s2045: 多電子原子のハートリーフォック近似の波動関数の角度依存性が水素原子の波動関数の角度依存性と同じである理由は何ですか? M: 本気か? // 系の性質をよくよく考えてみればいいのでは?

18s2004: a.u. の基本単位の原子単位と SI での値の対応は電子の状態に関係なく成立しますか。 M: 本気か? 全く理解していないようで、残念。// 物理的な状態や性質は、単位系とは無関係。

18s2006: 現在、オービタルの概念を維持しており、厳密なエネルギーを求めることが出来ている原子や分子の中で、最も大きい分子や原子、または複雑な原子や分子は例えばどのようなものがあるのでしょうか M: “厳密な”の意味を理解していない?

18s2009: 広く柔軟に使えるハートリーフォックオービタルを求めてから必要な精度に応じて変分法や摂動法を利用してよりよい近似を得る方法がよいのでしょうか? M: なんだかなあ。どこでボタンの掛け違いをしているんだろう?

18s2014: 今回出てきた値は定義によるものですか M: 意味不明。何の話か? どの値のことか?

18s2018: 原子単位のところで5つから4つ選ぶとありましたが5つとも選ぶことはできないのですか。 M: “独立なものは4個”との説明を理解されていないようで、ガッカリ。// 例えば2次元空間の単位ベクトルを平面内に3個選んでしまったら、任意のベクトルを一意に表現できない。

18s2027: He について変分法と摂動法を見たとき、変分パラメータを増やすと実験値との誤差が小さくなりましたが、増やせば増やすほど計算値は実験値に近くなるのでしょうか? 限界はありますか? M: 実験値は、元のシュレーディンガー方程式の厳密解ではないし、また測定誤差もあるので、近くなるにも限界はあるかもしれないし、偶然一致するかもしれない。変分パラメータの増やし

方にもよるかもしれないし。ということで、一般論など言える訳がない。

18s2030: ヘリウムについて、2つ目の電子の確率分布は古典的に電荷密度と解釈できると教科書にあったのですが、なぜ古典的に解釈したものをハートリーフォック方程式に用いられるのですか? M: 量子力学に基づく式を理解する為に古典力学の知識を用いたらイケナイのか? 普通は古典力学的描像の方が、人の直感に即していると考えられるのでは? // $\phi^*(\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2$ の意味を考えれば、その解釈は自然に出てくるのでは?

18s2032: ハートリー・フォックオービタルは、ヘリウムの計算が教科書に載っていますが、ヘリウム以外の多電子原子でも同じように適用されますか。 M: “同じよう”は何を意味しているのか? 計算手順の話ならば、数学というツールの特性を理解していれば自分で判断できるはずだと思うし、計算結果の話ならば、系が違おうとどうなるかは自明だと思われるし。// 少しだけ上級の量子化学の参考書を読めばいいのでは? // He のような2電子系では、空間部分とスピン部分を分離 (因数分解) できるので、教科書のような空間部分だけの式で正しく定式化される。しかし Li 以上のような3電子以上の系では因数分解できないので、式はもう少し複雑になる。

18s2034: ハートリーフォック方程式を解いてエネルギーを求めて最終的に実験値と比較するが、ここではどちらの値が信頼できるのか。またそれはどう判断しているのか。 M: あなたは何をやりたいのか? あたりまえだが、やりたいことや必要性に応じて考えればいいのでは。

18s2038: ヘリウム原子の基底状態のエネルギーを13次の摂動によって求めたとあるが、ハミルトニアンが5項しかないのにどのようにして13次の補正項を出すのか。 M: 勘違いの予感。ハミルトニアン項数と摂動の次数とは無関係では?

18s2040: 変分パラメータを増やし、実験値に近づけるために自分で試行関数を考えるときに、何かコツのようなものはありますか? M: 何度も何度も何度も言っているような気がするのですが..... 伝わってなくて残念。// 系の特徴を踏まえた試行関数にする。あるいはフーリエと唱える?! :-)

18s2043: 実験値と計算値ではどちらのほうが信用できる値ですか? どちらもある意味、正しい値と言えますか? M: 自分で判断できないのはなぜか? // 実験や計算の手順や、あなたのやりたいことによるのでは?

18s2045: SI 基本単位が「定義された物理量」なら、基本単位自身が組立単位ではないのか。 M: 勘違いの予感。// 定義された物理量とは何か? 何のつもりか? 組立単位とは別な話では?

18s2046: He のエネルギー実験値とよく一致するためには13次の摂動論によるエネルギー計算を求めているが、Li、Be と原子番号が大きくなればなるほど、より次数の高い摂動論によるエネルギー計算を行うことで実験値とほぼ同じ値となるのか。 M: “～なればなるほど、より～” かどうかは知らない。調べて分かったら、教えてくださいネ

19s2001: 原子単位のアルファベットはどのように定められたのですか。 M: 意味不明。“原子単位のアルファベット”とは何のことか?

19s2002: 無機化学に登場するパウリの排他原理や量子数などの考え方がマッカーリサイモン物理化学(上)で見られるので、物理化学は無機化学を考える上で重要なのだと考えます。物理化学は無機化学以外の有機化学や分析化学等の分野から離れているように思いますが、これらの分野にも応用されているのでしょうか。 M: 本気か? 逐一教えてもらわなければ、自分では考えつかない話なのだろうか? // 量子化学で電子のふるまいを記述するのだが、化学において化学反応や分子の構造・物性に対して電子は重要ではないのだろうか? そういう話は有機化学と無機化学とでは異なる話なのだろうか? 分析化学として測定対象となる物性とは無関係なのだろうか?

19s2004: 授業でやった試行関数はなぜ He に限られて、ほかに応用しにくいのですか? M: 19s2027

参照

19s2005: 結果を改良する一つの方法はより一般的な試行関数を用いることとあるが、他の方法は何か。また、試行関数が一般的であるとはどういう意味か。 **M:** 教科書や参考書をよく読めば、ヒントはいっぱい書いてあると思われるのだが？

19s2006: 変分法や摂動法など様々な方法で原子の基底状態のエネルギーを計算し、実験値と比較して誤差を出しているが、そもそも実験値に測定誤差が生じている可能性があるのに、実験値を基準としてよいのか。 **M:** そもそも、あなたは何をやりたいのか？ 誤差を求めるのが、計算の目的なのか？

19s2007: 1番最後の式で、 n を変分パラメータにするのとしないのでどうして E の値が変わるのですか。// あとこれは質問ではないのですが、ノートが少し見づらいのもう少しカメラに近づけていただけないでしょうか。よろしくお願ひします。 **M:** 本気か？ 一般に変分パラメータの数が多の方が良い近似値を与えると学んだし、教科書にも書いてあるのだが？

19s2009: 多電子原子では、遮蔽効果が大きくなるほどシュレーディンガー方程式は複雑化していくのでしょうか？ **M:** 方程式の複雑さは、どうやって評価するのか？ // 自分で考えてわからないのはなぜか？

19s2010: スレーターオービタルの動径部分は節を持たないとあるが、ないのとあるのでは値にどんな変化があるのか。 **M:** 何の値の話か？ // 自分で計算してみればいいのでは？

19s2011: 最新のエネルギーの求め方が関連エネルギーを求めることであれば、その前の計算ではどのようにしてエネルギーを求めていたのですか **M:** 微妙に誤解している予感。// 関連エネルギーを求めることはエネルギーの求め方の話じゃない。

19s2012: シュレーディンガー方程式をハートリーフォック法を使って解くのも近似法の一つということですか。 **M:** もしそうだったら、どうだということか？ もしそうでなかったら、どうだということか？ // 得られた解は厳密解か？

19s2013: 変分法や摂動法が Li 原子などの他の原子に応用しづらいとあったがなぜなのか。 **M:** 何かの勘違いでは？ 19s2027 参照

19s2014: ヘリウム原子について、2つの電子が取りうる状態の平均値を求めることによって、エネルギーを近似的に求めることは出来ますか？ **M:** 自分で計算してみればいいのでは？ // “状態の平均値”とは何か？

19s2015: 少し前に質量の SI 単位の定義が変更されたことがあったが、その変更による余波のようなものはどこまで影響を及ぼすものなのだろうか **M:** いろいろ。例えば、質量数 12 の炭素のモル質量は“厳密に 12 g/mol”ではなくなる(一定の不確かさを含むようになる)。しかし実用上は、たとえば銅の質量が変わったり、天秤の目盛りを直したりする必要はない。その点では変化はない。

19s2016: 近似した値や誤差などが許容できる、できないを判断するのに必要な科学的感覚はどのように養えばよいですか。 **M:** あなたは何をやりたいのか？ 何のために？ // 普通に考えればいいだけでは？

19s2018: 誤差を何処まで許容するかはその計算をしている人の自由なのはわかっているのですが、教科書 304 ページで実験値との不一致が 6 % でそれほど満足できるものではないとし、明らかに改良が必要であると書いてあるが、そこまで誤差が酷いものと思わなかったのですが、化学の測定値の誤差の認識としては、改良が必要なほどずれていたのでしょうか **M:** なぜ満足できるものではないのか、理由が書かれていたのでは？ 教科書をよく読んで考えればいいのでは？

19s2019: 電子が増えるほど電子間の関連エネルギーが大きくなり、誤差も大きくなるのですか。

M: 一般に、分子であっても、大きな系すなわち電子の数が多系の方が計算が難しいとされているようです。しかしそれが関連エネルギーが大きいとわかっていれば、最初からそのつもりで補正すればいいわけで…… // 絶対値が大きいことと、誤差が大きいことは、必ずしも関係しないのでは？

19s2020: 摂動法などで近似解を求めた系を他の系を求めるときに用いることはできるのか。厳密解でないと用いれないのか。 **M:** 20200616 の 19s2044 参照

19s2021: ハートリー・フォック法を用いて、全ての多原子分子についてのシュレーディンガー方程式を解くことができますか？ **M:** 自分で判断できないのはなぜか？ // 特定の原子に固有の方法なのか？

19s2023: 自分の目の前の景色を原子単位で見たとしたら、空気という物は存在せず、この世界は真空に原子があるという考え(見方)をできるのでしょうか？ **M:** 現実と矛盾することですら、考えるだけなら個人の自由では？ // “原子単位で見る”というのは、具体的にどういうことなのか？

19s2024: 教科書には“ヘリウムは化学者にとっては 1 番関心の低いものに見えるかもしれない”という記述があるが、それは何故なのか。 **M:** 可能性についての言及なので、何でもいいのでは？ // 化学を専攻したあなたにとって、He と C とでは、どちらに関心が高いか？ 化学について考えるとき、どちらがより頻繁に登場するか？ どちらを含む化合物の方が多いか？

19s2025: 波動関数を n 個の軌道の積 1 個で表す近似であるハートリー近似の方がハートリーフォック近似より簡潔で分かりやすいと思ったのですがハートリーフォック近似の方が一般的に使われますか。 **M:** 波動関数を単一のハートリー積だけで表すと、それではパウリの原理を満足しない。

19s2027: He のシュレーディンガー方程式を解く際に用いる手法が他の系に応用しにくいということは、He が特殊であるということですか。 **M:** 本気か？ もちろん Li は特殊だし、Be も B も…… それぞれに特殊と言える。He に対して用いた試行関数を、電子の数もハミルトニアンも異なる系である Li には使えない。He について計算した 1 次の摂動エネルギーは、Li には適用できない。

19s2028: 教科書に、スレーターオービタルの動径部分は水素原子のオービタルとは違って節をもたないとありましたが、これに何か意味はあるのですか？ **M:** 別に。そういう風にオービタル関数(一電子波動関数)を作ったということ。

19s2029: 先日、部分日食がありましたが、天体どうしの位置関係について極座標系を用いて求めることは可能でしょうか。 **M:** 自分で考えて分からないのはなぜか？ // 座標系はヒトが恣意的に決めるものだが、物理現象はそれとは無関係に起こる。

19s2030: ハートリー・フォック法より厳密である電子間の相関を考慮した方法はないのか？ **M:** 講義で説明したのに、伝わってなくて残念。// 教科書や参考書をよく読めばいいのでは？

19s2031: 昔の論文等では $E = 0.5(\text{a.u.})$ と a.u. にカッコをつけていたものがいつからどういう経緯でカッコをはずすようになったのですか？ **M:** 私は知りません。調べて分かったら、教えてくださいネ :-p

19s2032: 原子単位系で、原子単位を組み合わせて作られている E_h も、原子単位として扱われるのはなぜですか。 **M:** 講義で説明したのに、伝わってなくて残念。// 長さ、質量、角運動量(作用)、電荷、エネルギーの 5 つのうちから 4 つを選んで基本単位とする。(ここで独立なものは 4 個まで)

19s2033: 何故、電子の持つエネルギーについて実験で厳密解が求められるのに無限にあるわけではない原子やイオンの電子について近似値を求める必要があるのですか？ 全ての場合について実験で求めてしまえばいいのではないのでしょうか？ **M:** “厳密解”の意味を理解していない？ // なぜ原子やイオンに限定されるのか？ 未知の分子や合成が困難な分子、不安定な中間体や励起状態などにつ

いて、どうやって実験値を得ればいいのか?

19s2034: 多電子原子の波動関数を求めるのにスレーター行列式を用いるとありましたが N 電子系の N 行 N 列の行列式で N が大きくなったときは計算に手間がかかってしまうと思うのですがこの場合における最適な方法がハートリー-フォック法なのですか。ハートリー-フォック方程式ではパウリの排他原理をどう考慮したらいいですか? **M:** 手で計算するとなると手間がかかるように思われるかもしれないが、それはあなたの思い込みなのでは? 行列計算は計算機の最も得意とするところのひとつ。ハートリー・フォック法について勉強すれば分かるのでは?

19s2035: なぜ、量子数や原子量が大きくなると実際の数値とのずれが大きくなってしまうのか。**M:** 19s2019 参照

19s2036: 「オービタルの概念を維持する」とありましたが、ここでのオービタルとはこれまでの章で理論的に求めた値のことでしょうか? **M:** 言葉の意味わからないのなら、辞書や教科書や参考書をよく読めばいいのでは? // 値は関数ではない。

19s2037: 原子単位系を用いてハミルトンを書き換える時に、その原子単位を実質 1 とみなして書き換えられるのはなぜか。 **M:** 言葉づかいは正確に。// “ハミルトン”とは何か? 人名?? // 17s2028 参照

19s2038: 教科書や授業で出てくる実験値はどのような実験をして求めて求めているのですか? かなりミクロな世界のエネルギーを求める方法が思い付きません。 **M:** 教科書や参考書にもそれなりに書いてあるし、ヒントや調べる手掛かりはあると思われるのだが、自分で調べてみないのはなぜか

19s2039: スレーター行列式の各要素の α や β は電子のスピン状態を表していると思ったのですが、実際は何を表しているのでしょうか。 **M:** 自分で判断できないのはなぜか? // 教科書や参考書をよく読めばわかるのでは?

19s2040: 摂動法でヘリウム原子のエネルギーを求めたとき 13 次の摂動でほとんど実験値と一致していたが、なぜ 13 次ののですか。 **M:** 計算した人に聞けばいいのでは? :-)

19s2041: 物理量はベクトル量とスカラー量のみで分類されるのでしょうか。 **M:** テンソル量

19s2042: なぜ、スレーター行列式という式でパウリの排他原理が表されるのですか。 **M:** スレーター行列式について勉強すれば分かるのでは?

19s2043: 教科書 p.305 .式 (8.15) をたてると、電子が多いほど誤差が大きくなると思ったのですが、そうならない場合はあるのでしょうか **M:** $\phi(r_1)$ の取り方にもよるのでは? 19s2019 も参照

19s2044+: ヘリウムのハートリーフォックエネルギーは厳密なもの比べて容認できない差があるとありますが、何故誤差が大きい方法を用いているのですか **M:** (+) 教科書や参考書をよく読んで、論理の流れ、理論の発展の歴史を理解する必要があるのでは? // 完璧なもの以外はダメだという発想はいかなものか。最初から完璧な理論・厳密な解が得られるものではない。ある程度のものが得られるようになったらよりよいものが欲しくなる、というのが普通では?

19s2045: a.u. のものさしではなぜ 5 つのうちから 4 つを基本単位とするのですか? **M:** SI でも同じ。// 18s2018 参照

19s2046: 連立方程式をあえて行列の形で計算するには理由があるのですか? **M:** 意味不明。何の連立方程式の話か? // 数学の基礎 (線形代数) を復習する必要があるのでは?

19s2047: 必ず高次の計算をした方が良い結果が与えられるか? 例外はあるか? **M:** 全ての系について計算したわけではないので、私は知りません。調べて分かったら教えてくださいネ。

19s2048: オービタルを維持すると分かりやすいというのはどのような点で分かりやすいと言えるのですか? またハートリー・フォック方程式の解はヘリウムについてのものであると教科書にありましたが獅召慮胸劫砲弔い討呂萍進未諒☒☒阿鯨海☒☒厨☒△襪里任垢☒ **M:** 講義でも説明したのだが、伝わっていないで残念。電子を内殻電子と価電子 (最外殻電子) に分けて考えたり、孤立電子対を考えたりしないのか? // 18s2032 参照

19s2049: 3d 軌道より 4s 軌道の方が主量子数が上なのにエネルギーが低いのはなぜか? **M:** 水素型原子のオービタルのエネルギーは、主量子数 n にのみ依存するので、例えば 3s, 3p, 3d がすべて同じエネルギーになる。しかし実際の多電子原子では 3s, 3p, 3d のエネルギーは異なる。なぜだろうか?→教科書や参考書をよく読んで勉強すればいいのでは?

19s2050: 「つじつまの合う場の方法」とは何ついてつじつまを合わせているのですか。 **M:** 教科書や参考書をよく読めばいいのでは? // 解の波動関数を仮定してフォック演算子を作り、それで作られるハートリー・フォック方程式を解いて解の波動関数を求める。得られた波動関数と最初に仮定した波動関数が一致するようにする。

19s2051: 一次元の箱の粒子を 2 次元に拡張し計算することはできますか? **M:** 本気か? 自分で計算してみればいいのでは? // 構造物理化学 I の復習をする必要があるのでは?

19s2052: 物理定数はより精密になることによって変更されることがあるとのことですが、何を基準として精密になったと言えるのでしょうか? 実験の精度によるものなのでしょうか? これからさらに精密になることによって新しい法則が生まれる可能性はあるのだろうか? それとも既存の色々な値を正確にするだけなのだろうか? **M:** 自分で考えて分からないのはなぜか? // 日本語がわからないというのは困ります。即効性の対処法などないので。// 例えば“精密になった”ですが、当然精密になる前と比べて後では技術の進歩などによって精密になったわけです。これのどこが分からないのでしょうか? // 新しい法則について、科学史を勉強すれば、そのような例は枚挙にいとまがないのでは?

18s6025: (1) 教科書 p.305 (8・15) の下の一行「…柔軟な試行関数…」の「柔軟な」とはどのような意味ですか? // (2) どんな近似計算でも、(自分の満足するところまで) 精度をあげようとすると、人の手では不可能なほどパラメータの数を増やす、計算の繰り返し回数を増やすことになってしまいます。この時、「コンピュータにとって計算しやすいような」試行関数を作ることが大切だ、と考えることはできますか? **M:** (1) 原文は“flexible”となっている。対義語は“剛直な”くらいかな。言葉の意味が分からなければ、辞書を見ればいいのでは? // (2) コンピュータにとって、扱いやすい問題・得意な問題というものは、あるだろう。