

16s2028: なぜ太字を用いるのか。 M: いまさら? // 教科書や参考書の数式で、太字と普通字の違いには、どういう意味があったか? // もしも知らない・気にしていなかったのなら、それは少し (とても) 無神経に過ぎるのでは?

16s2040: ハートリー・フォック法においてヘリウム原子の電子が励起された場合ハミルトニアンはどのように変化するのでしょうか M: 本気か? // 運動エネルギーに対応する演算子や、ポテンシャルエネルギーに対応する演算子は、系のエネルギー (固有値) によって変化するか? // 教科書 3 章の箱の中の粒子では、どうだったか? 復習する必要があるのでは? // 基底状態も励起状態も、ハミルトニアンの固有状態なのでは?

16s2052: 原子が大きくなっていくほど摂動法や変分法の誤差は大きくなっていくのでしょうか M: 摂動法や変分法の理解が不十分なのでは?

17s2007: 関連エネルギーのような考慮しきれないエネルギーは他にも存在するのでしょうか。 M: 関連エネルギーの定義を再確認する必要があるのでは? // 19s2030 参照

17s2028: 6/30 19s3034 の方の質問に対する回答で、「行列計算は計算機の最も得意とするところのひとつ」という部分なのですが、計算機が得意とする計算、苦手とする計算にはどそれぞれのようなものが挙げられますか? また、この疑問に対して、調べ方や、検索すべき単語すら思いつかなかったのですが、そのような場合はどのようなことを考えるべきでしょうか? M: コンピュータ科学とか数値計算法とかプログラミングとか

17s2029: 関連エネルギーとは、具体的には何によるエネルギーなのか。 M: 定義を再確認すればいいのでは?

17s2037: 化学的イメージを掴めないが、エネルギーの値を求めるだけであれば Hylleras や Pekeris の方法は有用ですか。 M: 自分で判断できないのはなぜか? // 有用かどうかは、その答えを暗記していなければ答えられない問題か??

17s2045: HF エネルギーと実験値は異なるとのことですが、どれくらいの誤差があるのでしょうか? また、どれくらいの誤差ならば実験値は許容されますか? M: 自分で考えて分からないのはなぜか? // 具体例は講義で示したし、教科書にも書かれているのでは? // 誰が何の権限で許容するのか? あなたはどのくらいの誤差なら許容するのか?

17s2047: ヘリウム原子の基底状態エネルギーの最も精密な計算値はどのようにして計算したのか? 日本の新しいスパコン「富岳」によりさらに精密になるのか? M: 教科書をよく読めばいいのでは? // 何か勘違いしている予感. いくら高性能の道具を用いても、何をどう計算するのかを決めなければ、答えは得られない (コンピュータ、ソフト無ければ、ただの箱). で、高性能な計算機は、早く結果が得られるだけであって、普通の計算機でも同じ計算をして同じ結果を得ることは、原理的には可能. つまり精密さは計算機の性能で決まるわけじゃない. // 19s2042 参照

17s2051: SCF 法で解くときの ϕ の形を仮定するときは、何か目安があるのでしょうか? それとも根気強く 1 個ずつ解いていくのでしょうか? M: 18s2003 参照

18s2003: SCF 法で最初に仮定した波動関数が最終的な答えに遠いものであれば、繰り返し計算しても解にたどり着かないのではないのでしょうか? M: その可能性はゼロではない. しかし私たちは、解にたどり着かないことを求めているのではなく、解にたどり着きたいのだから、あえて最終的な解から遠いところから始める必要はなく、むしろ最終的な解に近いところから始めるべきである. // どんな関数が近くてどんな関数が遠いかは、これまでに考えたことがあるはずだ. 思い出せなければ、教科書 7 章や参考書を読んで復習する必要があるのでは?

18s2004: HF 方程式を解くための V の式の導出はどのように行いますか。 M: マッカーリ&サイモンでは導出過程を示していない. より上級の参考書を読めばいいのでは?

18s2006: SCF 法で Φ (1r2) の形を仮定しますが、この仮定をする上で満たさなければならない条件はありますか? M: 自分で考えて分からないのはなぜか? // 18s2003 参照

18s2009: SCF 法で波動関数の一致が得られないことはあるのでしょうか? また一致がなかった場合仮定がよくなかったといえるのでしょうか? M: 18s2003 参照

18s2014: 近似式は実験値にわざわざ合わせるために成立させるものですか M: 何だか、著しく勘違いしている予感. もう、何をどう勘違いしているのかすら分からない.

18s2018: 実験をする上で理論値からの誤差はどれくらいが許容範囲ですか。 M: どの程度の誤差を含む実験で、理論モデルとどの程度一致しているか? あなたが許容できる誤差は?

18s2027: SCF 法で解を求める際、最初に ϕ (r2) の形を仮定していましたが、仮定する時に何か考慮する点などはありますか。 M: 自分で考えて分からないのはなぜか? // 18s2003 参照

18s2029: ハートリー・フォック方程式を解くときに、つじつまの合う方法以外に解く方法はあるのですか? M: 19s2040 参照

18s2030: 理論上の限界とありましたが、最も正解に近い値が限界だとしたら、それ以外の値は必要なのですか? M: “最も正解に近い” と、どうしてわかったのか? // 解を得るためのコストは、目的に見合っているか?

18s2032: オービタルの概念と授業で出てきましたが、具体的にどのような概念なのでしょうか M: 本気でわからないのか? // 電子がオービタルに入っているという考え. 電子が入っているオービタルが存在するという考え. 電子がオービタルに沿って運動しているという考え. // 基底状態の水素原子は、 $1s^1$ という電子配置である (1s オービタルに 1 個の電子が入っている).

18s2034: SCF で仮定した波動関数と HF 方程式を解いて得られた波動関数が一致するまで解き続けるとあったが、一致しない場合はあるか? またその場合はどこまで繰り返し解くのか? M: 18s2003 参照 // “その場合” とは、どの場合の事か? 素直に読めば一致しない場合のことだと思われるが、一致しない時にどこまで繰り返すかとの質問で、何を期待しているのか分からない.

18s2038: ハートリーフォックエネルギーのエラーが小さいにもかかわらず kJ/mol の次元では無視できない差になるのはなぜなのか M: 勘違いの予感. 単位が変わっても物理量の大きさは変わらないのでは? // kg でも ポンド でも 貫 でも、どの単位ではかっても、あなたの体重が重くなったり軽くなったりすることはないのでは?

18s2040: ハートリー・フォック方程式を解いている時に出てくる、交換積分が正の値をとるのはなぜか? M: 自分で式を書き下して、計算してみれば分かるのでは? // 常に正なのか?

18s2043: 摂動論において、非摂動部分の計算にさらに近似法を用いても良いのか? それとも厳密解がわかる部分までを非摂動部分にするべきか? M: 20200616 の 19s2044 参照

18s2045: SCF 法が無限に続く、(できない) 場合はあるのか。また無限に続く条件はあるのか M: 自分で考えて分からないのはなぜか? // 18s2003 参照

18s2046: ハートリーフォック法ではすべての多電子原子についてのシュレディンガー方程式を解けるのか。 M: 自分で考えて分からないのはなぜか? // 19s2045 参照

19s2001: 1078 個のパラメータを含む試行関数とありましたご、なぜ 1078 個なのですか M: 原論文を参照すればいいのでは?

19s2002: ハートリーフォック方程式を用いてシュレーディンガー方程式を解く以外に、多電子原子のシュレーディンガー方程式を解く方法は、どのようなものがありますか。 M: 19s2040 参照

19s2003: 今回の HF 方程式のように、いわゆる『宝箱の鍵が宝箱の中に入っている』ような式はあるのか。 **M:** 全ての式を調べたわけではないので、私は知らない。探して見つかったら、教えてくださいネ // HF 方程式しかないと思う方が不自然では？

19s2004: 波動関数のイメージはどうやってわかりますか？ **M:** 本気か？ 構造化学 I や この講義でも以前に、波動関数のイメージ (画像) を描いたことがあるのでは？

19s2005: ハートリー-フォック極限のところで、試行関数を 1 電子オービタルの積に限らなければ改良をさらに進めることができるとあるが、1 電子オービタルの積の場合はなぜだめなのか。 **M:** 19s2007 参照

19s2006: ハートリー-フォック方程式を考えた時、電子間に相関がないことで相関エネルギーを定義したが、原子番号を大きくしていくことで電子が増えて、相関エネルギーは大きくなるのか。 **M:** 20200623 の 19s2019 参照

19s2007: オービタルの概念を捨てるとエネルギーがより正確に求まるのはなぜですか？ **M:** 講義の最後に電子相関の話をしたのだが、伝わっていないで残念。// 古典的モデルとしては、例えば、複数の粒子が同一の空間を占めることはできない、とか。量子論的モデルでは、同一のスピンをもつ電子は退けあうが、異なるスピンの場合にはそうではない、とか。

19s2009: 多電子原子の動経緯依存性が水素型原子の動径依存性と異なるのはなぜですか？ **M:** 自分で考えて分からないのはなぜか？ // 逆に、同じと予想された理由は何か？ // 多電子原子と水素型原子とのちがいは何か？

19s2010: 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も活用できますか。 **M:** 19s2003 参照

19s2011: HF 極限で得られた $\Phi_{1s}(1r_1)$ の各項は、He のハミルトニアンの各項と一致しているということですか？ **M:** 意味不明。なぜハミルトニアンと波動関数の項とが対応していると考えたのか？ 演算子と関数の項とが一致するとは、どういうことか？

19s2012: SCF 法において、仮定した波動関数を用いて波動関数を求め一致しなければ得られた波動関数を新たに仮定した波動関数として使って... と繰り返すことで解が得られるのはなぜですか。 **M:** 任意の関数を求めたい波動関数と仮定して HF 方程式を立てて解いて得られる波動関数は、仮定した波動関数とは異なるだろう。一方で、HF 方程式の解の波動関数であれば、つじつまが合っているはずだ。// では、解の波動関数とは少しだけ違う関数を仮定したら、HF 方程式を解いて得られるのは、どんな波動関数だろうか？

19s2014: 基底状態のヘリウム原子では 2 つの電子はスピンを逆にして軌道に入っているため、ハートリー-フォック方程式はスピンの項を含んでいないのですか？ **M:** 教科書をよく読めば、He についての HF 法でどんな前提条件が採用されているかが書かれているはずでは？ // 19s2016 参照

19s2015: テンソル量というのはどのような場で使われる物理量なのだろうか。 **M:** “聞くは一時の恥聞かぬは一生の恥” と言うが、自分でどれだけ調べてから聞いているのだろうか？

19s2016: 電子スピンの概念を取り入れると、HF 法はどのような影響があるか。 **M:** 教科書の先や参考書を読めばいいのでは？ // 20200623 の 18s2032 参照

19s2018: 相関エネルギーを求めるとき、厳密解がわからない原子の時は厳密解の代わりに実験値を使って求めるのですか？ **M:** そんなに簡単に相関エネルギーが求まるのであれば、教科書 p.317 にある“量子化学研究の多くは～”ということにならないのでは？ なにかトンでもない勘違いの予感。

19s2019: 摂動法では非摂動部分の計算に加えて近似法を用いることは可能ですか。 **M:** 意味不明。

何をやりたいのか？ // “非摂動部分の計算に加えて近似法を用いる” とは、何をどうすることか？ // 摂動法の原理について、よくよく考えてみればいいのでは？

19s2020: 今回はヘリウム原子を扱っているが、ヘリウム原子よりも多くの電子をもつ原子や分子であるほど独立して運動している電子が多いことから、相関エネルギー (CE) は大きくなるのでしょうか。それとも例外があるのでしょうか。 **M:** 20200623 の 19s2019 参照

19s2021: SCF で収束しない場合はあるのでしょうか？ **M:** 18s2003 参照

19s2022: オービタルの概念を捨てて波動関数を解くことは、全ての原子において不可能なのでしょうか。 **M:** 全ての原子において解いてみたことがないので、私は知りません。// 自分で解いてみれば分かるのでは？ :-p

19s2023: ハートリー-フォック方程式をつじつまの合う場の方法で解くと、厳密なものと比較して約 99 % の一致をするが、差は 110 kJ mol^{-1} もあることが分かったのですが、これ以上の正確な結果を求めることは可能なのでしょうか。 **M:** 19s2007 のコメント参照

19s2025: 波動関数をハートリー積一個で表すとパウリの排他原理を満たさないのはなぜですか **M:** なぜ何も、現実に満たしていないことがすぐに確かめられる。

19s2027: 対応するシュレーディンガー方程式が同形なのに、電子を区別するのはなぜですか。 **M:** 何の話か？ // 全部をまとめて考えるのではなく、分割統治の原則に従って、ひとつずつ考えるのが普通では？ そこで考慮対象になっている電子と、それ以外の電子とは区別するのは？

19s2028: オービタルの概念を放棄することで、実験値に近い結果が得られたのはなぜですか？ **M:** 19s2007 参照

19s2029: 永年行列式を用いるとどんな原子でも近似的な基底状態のエネルギーを求めることは可能ですか？ **M:** 自分で考えて分からないのはなぜか？ // 永年行列式を用いる方法は、特定の原子に限った方法なのか？

19s2030: 独立粒子近似とオービタル近似以外に厳密解とエネルギーに差がでしまう要素はないのか？ **M:** もちろんシュレーディンガー方程式自体が非相対論的だし。

19s2031: SCF 法で実験値の不一致の場合置き換えて繰り返すとありますが、完全に一致するまで繰り返しますか？ それともそれは解く人の自由ですか？ **M:** 何かの勘違いでは？ SCF 法について、教科書や参考書をもう一度しっかり読む必要があるのでは？ // 実数値が完璧に一致することは、現実的にありえることだろうか？

19s2032: 307 ページより、ハートリー-フォック法では 2 つの電子間に相関がないとして、エネルギーを求めたことが分かったのですが、電子の相互作用と相関は別物なのですか。 **M:** 言葉の意味が分からないなら、辞書や専門書を見ればいいのでは？ // 前者は“作用” (力またはエネルギー) で、後者は“関係”。

19s2033: 色々な方法でシュレディンガー方程式からエネルギーの値を求めたり近似値を求めています。シュレディンガー方程式では値を求めることが出来ないエネルギーはありますか？ **M:** 運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの他にどんなエネルギーがあるというのか？ // 19s2030 参照

19s2034: ヘリウム原子について 2 つの電子の間の距離が等しいとき電子間のクーロンポテンシャルはなくなってしまうが、電子の存在確率はどうなるのか。またこの場合に独立事象の確率の積で存在確率を表すことができるのか。 **M:** 意味不明。“2 つの電子の間の距離が等しい” とは、何と何とが等しいのか？ // 思うのは勝手だが、クーロンポテンシャルを計算しての発言か？

19s2035: ハートリー-フォック極限が実用上も理論上も一つの限界に達すると述べられていますが、これは、実用するうえでは最良であり、理論的にも正しいということなのか。 **M:** 自分で判断でき

ないのはなぜか? // 国語力不足か? // 理論的に正しい・誤り とは、どういうことか?

19s2036: ハートリーフォック法では、粒子の存在確率をかけたものとありましたが、それでは原子番号が大きくなるにつれて軌道が小さくなると考えられます。そのような意味で、どうして近似することができるのでしょうか? **M:** 意味不明, 論理不明. // “粒子の存在確率をかけたもの” とは、何のことか? なぜ “*それでは* ～～と考えられ” るのか?? “そのような意味” とは、どんな意味の事か???

19s2038: 授業後半の電子間に相関ないとはどういう意味なのか理解できませんでした。ヘリウムの2つの電子はそれぞれが空間内を独立して自由に運動していると考えることが間違っているのでしょうか? **M:** 19s2007 参照

19s2039: リチウムについて考える場合、パウリの排他原理と電子のスピンについて検討する必要があると書かれてあるのですが、ヘリウムの場合わかっていてもこれらを検討する必要はなかったのでしょうか。やはり、軌道が2つになったためこのような作業が必要になるのでしょうか。**M:** 19s2016 参照

19s2040: ハートリー・フォック方程式を解く際、「つじつまの合う場の方法」で解くとありましたがそれ以外の解く方法がありますか。 **M:** 私は知りません. 調べて分かったら, 教えてくださいネ // 解き方がわかっているのに, あえて別な解き方を探す・生み出す必要があるのだろうか?

19s2041: オービタルの形状は水素類似原子の球面調和関数を使うが、エネルギーは系によって考え直していく必要があるのですか。 **M:** 自分で判断できないのはなぜか?

19s2042: 先日、日本で新しいスーパーコンピューターが発表されて、計算速度などの世界一を取りましたが、それを使って He 原子の基底状態エネルギーについての摂動法でよりもっと高次、例えば100次や1000次などの計算を行えば、誤差が極めて小さい値が取れるのでしょうか。 **M:** 自分で判断できないのはなぜか? // 摂動法の理論を理解していない? // 例えば有効数字 100 桁目まで正しく計算できたとして、それにどんな科学的な意味があるだろうか?

19s2043: HF 方程式を解く時に、つじつまの合う場で解く以外の方法で解けるのか **M:** 19s2040 参照

19s2044: つじつまの合う場でエネルギーを求める時どのようにしてつじつまを合わせるのですか **M:** 教科書や参考書をよく読んで SCF 法をもう一度復習して、しっかりと理解する必要があるのでは?

19s2045: ハートリー・フォック法を使うことで He は最良のオービタル近似を得られたが、他の粒子

でも最良の近似が得られるのか? **M:** 自分で判断できないのはなぜか? // HF 法は、He に特化した方法か?

19s2046: 摂動論は縮退の有無によって扱い方が変わるのでしょうか? **M:** 20200609 の 19s2030 参照

19s2048: SCF 法で波動関数を求めることについて、一致するまで計算を繰り返すとのことでしたが、仮定の形が間違いであった場合はどの地点で判断出来るのですか? **M:** “間違い” とは、どういう意味か? 唯一の正解 (HF 方程式の解の波動関数) 以外は、全て間違いなのは? // 18s2003 参照

19s2049: 関連エネルギーとは、どういった状況で使うことができるのだろうか? **M:** “使用する” とはどういうことか? // 定義を再確認する必要があるのでは?

19s2050: 式 (8・20) はヘリウム原子についてのハートリー-フォック方程式であると書かれています。が、他の原子ではどのような方程式になるのですか。 **M:** 19s2032 参照 // 規則に従って、ハミルトニアンやフォック演算子を自分で書いてみればいいのでは? // 以上を総合して、HF 方程式は、どのように書けるか.

19s2051: 摂動法において、縮退の有無のある時ないときの違いはありますか? **M:** 20200609 の 19s2030 参照

19s2052: SCF 法によって解を求める際自分で関数の形を仮定するとあるが、何を基準として仮定すればよいのでしょうか? **M:** 18s2003 参照

18s6025: 1) 波動関数やそれに対応したエネルギーを求める計算は、厳密か、厳密でないかのどちらかでした。一方、教科書 p.305 の式 (8.16) の上の文中に、「…ほとんど厳密なエネルギー値…」とあります。ここでの 「ほとんど厳密」 とはどのような意味なのでしょうか? 「近似値ではあるが、厳密に求められる値や実験値とほとんど同じ」 という意味なのでしょうか? // 2) ハートリーフォック近似では「つじつまの合う方法」によって次々と得られる解: ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 、… が、 $\phi_i = \phi_{i+1}$ になるまで続けるのですが、この時の ϕ_i について (1) 計算の繰り返しを重ねるにつれて少しずつ厳密な波動関数 ϕ に近づく (2) たまたま i 番目の ϕ_i が厳密な ϕ と一致する、のどちらなのでしょう? **M:** 1) 国語力不足か? 自分で考えて分からないのはなぜか? // “厳密解” が解析解の意味でなければ、日常語として使用されていると考えるしかないのでは? // 2) 最初に仮定する波動関数の関数形はどうなっていると考えているのか? 教科書 p.307 をよく読めばいいのでは? これで “厳密解” に一致する解が得られるだろうか?