

- 16s2052:** 厳密解と試行関数の解の誤差がまあまああるなという印象を受けたのですが、その後の計算をする上で問題のない範囲内なのでしょうか M: 本気か? 自分で考えて分からないのはなぜか? // 厳密解が得られていない時に、問題がないかどうか、だれがどうやって判断するのか?
- 17s2007:** 授業では水素原子の基底状態を例に解析解 (厳密解) の説明されていましたが、基底状態から固有状態が励起状態に変化している場合や励起状態にあった固有状態がさらに高いエネルギーを持った励起状態に移っている状態の時でも解析解 (厳密解) は求められるのでしょうか。また、固有状態が基底状態から励起状態に変化しているときのような不安定な状態でも解析解 (厳密解) は求められるのでしょうか。 M: 本気か? // 水素原子の 1s オービタル以外の 2s, 2p 等々を、どう考えるつもりでしょうか?
- 17s2045:** 変分法でエネルギーが低い方がより良い近似となるのはなぜですか。 M: 正気か? // あなたは何をしようとしているのか? 変分原理や講義での説明を全く理解されていないようで、残念。
- 18s2003:** 近似の精度は私たちがどれくらいの誤差で数値を求めたいかによって変わってくると思います。誤差を小さくしたい (より良い近似を求める) ときに別な関数で表すと話していましたが、その方法として変分法ではより多くのパラメーターを含む試行関数を用いることが教科書 p.279 に書かれています。なぜ、パラメーターを増やすとより良い近似が得られるのですか? また、パラメーターを増やすこと以外により良い近似が得られる方法はあるのでしょうか。 M: 関数の細かな起伏を よりよく再現しようとするれば、多項式の次数を上げればよい (または 正弦波・余弦波 でより短波長の成分を加えればよい) というのは、そんなに理解困難でしょうか? テイラー展開やフーリエ展開をイメージすれば容易に理解できるのでは?
- 18s2014:** 今回の講義で使用した試行関数よりもよい試行関数はないでしょうか M: 18s2003 参照
- 18s2018:** 数値解析が出来るなら他の方法は今何かに使われているのでしょうか。 M: 勉強すれば分かるのでは?
- 18s2038:** 変分法では試行関数を用いて算出したエネルギーが元の系のエネルギーより大きい場合はどんなに誤差が小さくても変分原理を満たしていないといけないのか M: 微妙に勘違いの予感。// “いけない” とかいう話ではないのだが..... 変分原理を満たすように何か特別なことをするわけではない。
- 18s2045:** 1) 変分法で例えば厳密解との差を埋めるために (厳密解がわかっている場合に) 区間ごとに (連続する) 異なる 2 つの関数を用いるのは理論上可能か。 2) それらしい関数を変分法で探し当てるのに凡そガウス関数が様々な系において尤もらしいということか。 M: 自分で判断できないのはなぜか? 不可能だとする根拠が、教科書のどこかに書いてあるのか? // どこにそんなことが書いてあったのか?
- 18s2046:** 変分法では厳密解が求められないものを近似的に求めているがそもそも厳密解が分からないのに変分法を用いて得られたエネルギーの値がどのくらい正しいのかはどのようにして判断するのか M: 自分で判断できないのはなぜか? // 真値を知らないで、誤差の大きさの評価は可能か?
- 19s2003:** 教科書後述の、Emin が次第に厳密解に近づいていくとき、その計算は手計算とコンピュータ、どちらで行われたと思いますか? また、宮本先生が当時の現場にいた場合、どちらで行いたいと思いますか? M: 何をどうやって厳密解に近づいていく様子を見ているのでしょうか? // あなたはどちらか? 手計算 (紙と鉛筆) を積極的に行いたいという人がいるのだろうか?
- 19s2005:** 求めた E がよい近似であると判断する基準はありますか M: 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? // 仮に基準 X があったとして、その直前と直後の X+0 と X-0 とが、真値への近さ (近似の程度) において本質的な違いがあるだろうか? 誰がどんな権限で良し悪しを決めるというのか (判断するのに第三者の許可が必要なのか)? 解析解 (厳密解) がわからないのに、それに近いかどうかをどうやって判断すればいいのか?
- 19s2007:** 教科書に載っている動径関数のグラフの縦軸が $r^2[R(r)]^2/a_0$ になっていますが a_0 で割っているのはなぜですか。先日のレポートでその通り計算したら数値が合いませんでした。 M: 自分で判断できないのはなぜか? 自分で元から計算してみればいいのでは? // 原書でも同図の縦軸は同じ表記 $r^2[R(r)]^2/a_0$ になっている。一方、本文中の説明では“図 6.3 に $r^2 R_{nl}^2(r)$ をプロットしてある。”と記載されている。// アトキンス物理化学では、類似の図の縦軸は $P/(Z/a_0)$ で、例えば $P(r) = 4\pi r^2 |\psi_{1s}|^2$ (一般には $P(r) = r^2 R(r)^2$)。
- 19s2011:** パラメータが 2 つ以上の試行関数を用いるときはどんな場合があるのでしょうか。 M: 18s2003 参照
- 19s2017:** 近似的方法を使うとほとんど望みの精度で解くことができることがわかりましたが、He 以降の原子においては近似式でしか解けず厳密な解はわかっていないということですか? M: 自分で判断できないのはなぜか? // なぜ電子の数が複数になると、解析解が得られないのか? 講義でも説明したし、教科書や参考書にも書かれているだろうに.....
- 19s2026:** 水素原子の電子のモデルとして、核の周りを電子が飛び回るといようなモデルを見ました。これは、モデルとしては良いような気がしますが、正確には電子の動きを捉えるのは不可能なのではないかと考えましたがどうでしょうか。 M: 自分で判断できないのはなぜか?
- 19s2029:** 試行関数としてガウス関数が使えない場合、別な試行関数を用いるとのことだったが、選ぶ基準としては波動関数の 3 条件を満たすことその他にどのようなことを考えればいいのか? // また、近似解と厳密解との誤差はどこまでが許容範囲なのか? M: 可能ならば、その波動関数について先験的な知識を考慮する。// 一価・有限・連続 だけでは、何が不満なのか? // 19s2005 参照
- 19s2031:** 試行関数として、ガウス関数以外に用いられることが多い関数はどんなものがありますか? M: 統計をとったことがないので、私は知りません。
- 19s2040:** 変分計算について、教科書 p.266 により多くの変分パラメーター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できるとありますが、これはなぜですか。 M: 18s2003 参照
- 19s2045:** 変分法と摂動法、どちらもメリットやデメリットはありますか? M: そりゃあるでしょうね。自分で判断できないのはなぜか? // メリットがあるからその方法が生まれたのだし、一方で万能な方法がない以上どんな方法にもデメリットはあるはずで

は? // 20s2001 も参照

19s2049: ある化合物に付いている官能基が違っていると、分子の持つ大きさはほぼ変わらないにも関わらずその化合物がもつ色が変わったり、失われたりするのは何故か? **M:** 光の色とエネルギーとの関係は? ポーアの振動数条件は?

19s2051: シュレーディンガー方程式の近似解は十分近似しているしとする基準などはありますか? **M:** 19s2005 参照

19s2053: 水素原子に対しては波動関数が解くことができ、ヘリウム原子に対しては近似的にしか求められないということにより、水素原子の方がヘリウム原子についてより原子についてわかることが多くなるのでしょうか? **M:** 本気か? 近似的に得られた波動関数は、厳密な波動関数よりも、系についての情報量が減るのか? 教科書 4 章の仮説 1 に そう書いてあるのか?

20s2001: 変分法と摂動法で計算する際のそれぞれのメリットやデメリットは何でしょうか? **M:** 教科書や参考書をよく読んで勉強すれば分かるのでは? // 教科書 p.263 の“近似法を使うことによって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”との記述の意味を理解できないのだろうか?

20s2002: 変分法と摂動法は何が違うのか。どちらも近似して求めるのであれば同じではないのか。また、どちらを用いたほうがいいのかの基準はあるのか。 **M:** 20s2001 参照

20s2003: 変分法と摂動法がありますが、この問題を解くときはこの方法を使った方が良い、ということはあるですか? **M:** 20s2001 参照

20s2004: 変分法においてそれらしい関数を見つけられないことはありますか **M:** 講義でも説明したが、“それらしい関数”の意味を全く理解していないようで、残念。

20s2005: 実際の原子のエネルギーはどのようにして解析するのですか? **M:** 別に、普通に解析 (って何だ?) すればいいのか?

20s2006: 試行関数はどのように決定しているのでしょうか? (文字式の中身、具体的な数字など) **M:** 20s2004 参照

20s2008: ・基底状態が求まっていれば、その関数と直交するもののうちエネルギー期待値が最小のものが第一励起状態となりますか。順々にやっていけば、第二励起状態なども求められそうですが、誤差が大きくなってしまって有用ではないですか。// ・変分法では最大値はなく、最小値が必ず存在するということですか。微分して 0 になったものが最大値でなく最小値だといえるのはなぜですか。 **M:** レイリー・リッツの変分法と言ってみるテスト。20s2021 も参照 // 確かに微分してゼロは、最小値に限らない。そういうときは傾きだけでなく曲率 (二階微分) を見ればよい。

20s2009: 試行関数としてなぜ $\phi(r) = e^{-\alpha r^2}$ のガウス関数を選んだのでしょうか? **M:** 著者に聞けばいいのでは? :-p // 気に入らなければ、別な関数を選べばいいのでは?

20s2011: 変分法において、解析解とどのくらい近づけば、変分法が効果的であると言えるのか。 **M:** 19s2005 参照

20s2012: ヘリウムでの電子がもう一つの電子に対して原子核の電荷を部分的に遮蔽することを考えるとこれは、有効核電荷は小さくなった、それとも電子から小さくなって見えているだけなのでしょうか。 **M:** 本気か? // “有効核電荷”の意味を理解していない (?)

20s2013: 変分法に置いて変分パラメータを増やすと、値は厳密解に近づいていくらしいですがなぜでしょうか? **M:** 18s2003 参照

20s2015: 教科書 p.266 で、より多くのパラメーターを含む試行関数を用いることで、もっとよい結果を得ることができる。とあるが、厳密な結果が得られないヘリウムなどの原子でもそうだと言えるか。水素についてはそうだったので、ヘリウムなどの原子でもそうなるだろうということか。でも結局、電子間反発の有無という違いが水素と他の原子の間に存在するので、水素ほど良い結果が得られるようには思えないのだが... **M:** 本気か? // 教科書 p.263 の“近似法を使うことによって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”との記述の意味を理解できないのだろうか?

20s2017: 電子間反発の項が変数分離形でかけないのは、電子が互いに動いているためか? **M:** コトバの意味を理解して使っているのだろうか? // 二体系でも粒子は互いに動いていると言えるのでは.....?

20s2018: 近似的方法は変数分離したいができず、解くことができない時であれば、いつでも用いることができるのですか。例外の場合などは存在するのでしょうか。 **M:** 教科書をよく読めば分かるのでは? // 変数分離できるかどうかと、近似法を用いることができるかどうかは、関連があると教科書や参考書に書いてあるのか? 教科書 pp.264-269 の例は、変数分離できる系かできない系か?

20s2019: 近似する時にそれらしい関数を使いますが本来の関数ではないため基底状態のエネルギーを下回った値が出る可能性はないのですか? **M:** 本気か? // 変分原理を全く理解されていないようで、残念。

20s2020: p.265 の図 7.1 より、水素原子の基底状態に対する最適化されたガウス試行関数と厳密な波動関数を比較すると、 $0 \leq (r/a_0)$ **M:** 質問文が途中で終わっていて、意味不明。

20s2021: 励起状態は最低エネルギーではないが、異なる固有値に属する固有関数は互いに直交するという性質を用いれば、基底状態を近似的に求め、その関数に直交するような試行関数を使い、最低となる形を探せば基底状態の次に低い状態を探していることになるため、基底状態以外の励起状態のエネルギーの値を計算することもできるのではないだろうか? **M:** 教科書 p.277 の例題の下本文参照。20s2008 も参照

20s2022: 厳密解のよりよい近似となる値を求められる試行関数はどのように選べばよいのでしょうか **M:** 18s2003 参照

20s2023: 変分法では基底状態の波動関数しか求められないのですか? **M:** 20s2021 参照

20s2024: 教科書 p.264~265 にかけて変数法の解き方の例として水素原子の基底状態についての計算例が乗っていますが、今回は厳密に解ける問題であったので、計算で求めた値が厳密の値とどれぐらいの誤差があってどれぐらい近似値として信用できるかを知ることが出来ましたが、厳密に解くことが出来ない原子についてはどの程度の誤差があるのかというのは知ることが出来ないのですか? **M:** 19s2005 参照

20s2025: 実際に問題を解く時に試行関数を用いて近似値を求めたとすると、その値がどの程度近似されているか分からないため、複数の試行関数を試して比較しなければいけないという解釈で合っているのか。 **M:** 本気か? // 微分してゼロと置いて連続量であるパラメータの値を一意に決めるのは、いったいいくつかの試行関数を試したことに相当するのか?

20s2027: 使う試行関数を選ぶ条件はありますか？ **M:** 19s2029 参照

20s2029: 狭い空間より広い空間の基底関数を適用した方が試行関数は良いですか。 **M:** 変分原理を理解していないのか？ // 試行関数の良い悪いの基準は??

20s2030: $\phi 0$ が規格化されている場合、 E_0 の分母が 1 となることによって、 α の値に出てくる文字の分母と分子が逆になるのでまったく違うものになるという考えでよろしいでしょうか？ **M:** 意味不明 // 自分で判断できないのはなぜか？ // 分母と分子が逆になるとは、逆数を取るということか？ なぜ分母が 1 だと、(突然に) 逆数を用いることになるのか？ // 数学的に正しく計算し、あるいは論理的に考えればいいだけでは？

20s2031: 今回の講義でのガウス関数について、ある任意のパラメータ α の範囲について言及されてなかったのですが、 α は全ての実数で成り立つのですか。教科書の図 7.1 で r/a_0 が 1 以下の時、厳密な波動関数との差が激しいので、この値で場合分けし 1 以下では別の試行関数を用い、基底状態により近似させることはできないのか。 **M:** 指数関数の肩の α の取り得る値に、なぜどうして制限がかかるのか？ // 別に、試行関数なのだから好きに選べばいいのでは？ 自分で計算して求めればいいのでは？

20s2032: 変分法で試行関数を探す際に、真の波動関数に近いものを探すコツのようなものは今から述べるもの以外であるのか。(私は、試行関数がある程度は変化しうる余地を残しておくとか、いくつかの関数の 1 次結合をとることにしてその係数を決めないでおくなどといった方法が良いと思った。) **M:** 変分法とは何か？ 講義での説明を理解していただけていないようで、残念。// 教科書や参考書をよく読めば分かるのでは？ // 19s2029 も参照

20s2034: 粒子の存在位置と運動量を厳密に、同時に決めることができなくても近似的方法を用いて近似的に、同時に求めることはできるのか。 **M:** 自分で判断できないのはなぜか？ // シュレーディンガー方程式の厳密解がわかっている場合には、求めることができないのだろうか？

20s2035: 例題 7・1 から水素原子は 6 章で厳密に解けていたので厳密な基底状態の波動関数を得ることができたが、水素原子よりも複雑な場合にも変分法を用いて $\phi = \phi 0$ の等式が成り立つような厳密な波動関数を求めることができますか？ **M:** 本気か？ // 変分法は何を求める方法か？ 厳密解を求める方法か？ // 水素原子よりも複雑な系で厳密解が得られない理由は何か？

20s2036: 基底状態のエネルギーの厳密な結果がわかっていない原子、分子に対して近似を行い、その結果を利用するのは本当に正しいのか？ **M:** “本当に正しい” とは、何を意味しているのか？ もしも“正しいエネルギー (厳密解)” を与えるか？ という意味なら、答えは自明では？ // 近似値を用いることは、正しくない (間違った) 行為なのか？ (倫理的に) 悪い行為なのか？

20s2038: それらしい関数は一過、有限、連続という条件だけで具体的な式をどのように導くのでしょうか。 **M:** 別に、好きにすればいいのでは？ // その 3 条件だけで、関数が一意に定まるのか？ 本気か？

20s2039+: 同じ方法で近似を行う場合、原子番号が増えていくにつれて近似の精度は変化するのでしょうか？ **M:** “同じ方法” には、どこまでを含めて考えているのか？ 変分法・摂動法というくくりか？ // 20s2015 参照

20s2040: 変分法で得た基底状態の試行関数と厳密な波動関数とのズレは実用的に考えるとどのくらいまで許容されますか。 **M:** 19s2005 参照 // どのようなことに“実用” するのかによって、許容の基準は違うのでは？ // 誰が許すのか？ あなたの計算、あなたの実用に対して、第三者の許諾が必要とはどういうことか？

20s2041: これから扱うであろうレイリーリッツの変分法と今回の授業で扱ったそれらしい関数をもってくる方法ではどちらがより厳密解に近い値を出しやすいのか。 **M:** 20s2015 のコメント参照

20s2042: 水素原子の基底状態の E を求めるとき、試行関数としてガウス関数を使っていますが、使う試行関数は原子、分子に応じてどのような方法で探しているのでしょうか。 **M:** 19s2029 参照

20s2043: 近年でも、変分法や摂動論、数値解を用いて、真の波動関数の値に近似することはありますか？ また、教科書で摂理論に比べて変分法が多く取り上げられているが、これは変分法の方が使いやすいなどという理由があるのか？ **M:** その三つの方法以外の何を用いて近似解を得ていると考えているのか？ // 著者に聞けばいいのでは？ 講義でも説明したのに、伝わっていないで残念。// 教科書では分子軌道法に重点を置き、これの基礎を理解することを目指していると推定される (10-11 章)。もちろんこれが絶対であり他の立場は許されないなんてことはない。アトキンスの物理化学の教科書では摂動について詳しく述べている。要するに著者の好みと言っていいかもしれない。この辺の感覚は、複数の参考書を読み比べれば自ずと身につくと思われる。

20s2044: 変分法と摂動法は、どちらの方がより正確ですか。また、どのように使い分けるのですか。 **M:** 19s2029 参照 // 教科書や参考書をよく読んで、それぞれの方法の特徴を学べば分かるのでは？

20s2045: ヘリウム原子の場合、核 1 つと電子 2 つの 3 体問題だと言えます。3 体問題は、少なくとも天体については厳密に解けないどころか近似的方法でも解けないらしいのですが、ヘリウムについて近似が実験値と著しく乖離しないのはなぜですか **M:** 何かの勘違いでは？ 近似解すら得られないのであれば、現実の天体の運行はどうやって予測しているのでしょうか？ 日食や月食の予測 (三体問題) や、惑星探査機の運用 (太陽・地球・探査対象惑星・探査機の最低でも四体問題!!) などなど。

20s2046: 近似解を求める時、変分法と摂動論どちらの方が良いか見分けることはできますか。 **M:** 20s2001 参照

20s2047: 変分原理について、それらしい関数を持ってくる、とありますが、授業ではよく分かりませんでした。物理的考察のみで式を作ることは本当に可能なのでしょうか？ **M:** 19s2029 参照

20s2048*: 変分パラメータの α の大きさは具体的に何と考えられますか？ **M:** 自分で色々と考えてみればいいのでは？ 次元 (単位) は何だろうか？

20s2049: (図 7・1) より、 $r/a_0 < 1$ における $1/(\pi a_0^3)^{1/2}$ の値が真値より大きくずれています。その差を補う方法はありますか。 **M:** 著しく誤解の予感。 $1/(\pi a_0^3)^{1/2}$ の値がいくつになるかは、基礎物理定数に数値を代入して計算すれば (真の値が) 求まるのであって、いずれにしてもある定数である。計算間違いしない限り真値からずれるはずがない。// ある特定の位置における関数の値を目的の値に一致させなければ、定数を加えたり乗じたりすればいいのでは？

20s2050: 水素原子の基底状態を考えると、試行関数の指数部分の r が二乗なのはなぜですか？ **M:** 変分法における試行関数の意味を理解されていないようで、残念。// あなたは“試行錯誤” するときの試行に、特別な意味・理由・価値を持たせますか？

20s2051: p.264 に「関数 ϕ が、なんらかの意味で ϕ_0 に近ければ近いほど E_ϕ は E_0 に近くなる」とあるが、何らかの意味で近いとはどういうことか？ **M:** 国語力不足か？ // “何らかの意味” は“近い” の修飾語であって、近さの基準を明示していない。つまりこの時の近さの基準は、ある特定の明確な基準にもとづいているわけではなく、感覚的であいまいなもの。// 原文は “The closer ϕ is to ψ_0 in some sense, the closer E_ϕ will be to E_0 .”

20s2052: 試行関数で近似をとる際に実際どのくらい試行しますか **M:** 20s2025 参照