

- 16s2052:** よりよい試行関数を見つけようとした際どのようになっていけば前のより優れた試行関数だと判断できるのでしょうか。
M: 本気か? 教科書 p.264 や参考書をよく読んで勉強すれば分かるのでは? // 未だに変分原理を理解していないようで、残念。
- 17s2007:** 教科書の式 (7.8) を式 (7.7) に代入すると、Emin と Eexact (min・exact は下付け文字) が得られるが、言葉の意味としては厳密解の方が値がより細くなる (小数点以下の桁数が多くなる) ような気がするのですが、厳密解の方がわかりやすい値 (桁数が多くなり、四捨五入されたような値) になるのはなぜでしょうか。また、なぜ最小値よりも厳密解の方が値が小さくなるのでしょうか。
M: “厳密解” の意味を 解析解 だと理解していないのでは? // 数学や物理学の基礎を復習する必要があるのでは?
- 17s2045:** レイリー・リッツの変分法は、基底状態において成り立っていましたが、他の状態においても成り立ちますか。
M: 教科書 p.277 や参考書をよく読んで勉強すれば分かるのでは?
- 18s2003:** 変分法と摂動法の 2 つに優劣はないと話していましたが、結局、この 2 つの方法はどのように使い分けたらよいのでしょうか?
M: それぞれの方法の特徴を学べば分かるのでは?
- 18s2014:** レイリー・リッツの変分法以外の試行関数を考慮することはできますか
M: 別に。好きに考えればいいのでは? // 教科書 7 章の試行関数は全てレイリー・リッツの変分法の試行関数なのか?
- 18s2018:** 変数パラメータが多い方がより真の値に近づけれますが、実際計算する際何個のパラメータで行うのが一般的でしょうか。
M: 統計をとったことがないので、私は知りません。// 変分法で近似値を求めるとき、パラメータの個数が重要なのか? 近似の精度が必要なのか?
- 18s2029:** 変分法や、レイリーリッツの変分法、摂動法などの近似法において、それぞれ同じ次数で、ある原子の基底状態のエネルギーを計算し、実験値と比べることによってどの近似法が一番精度が高いかを比べることはできないのですか?
M: 自分で計算してみれば分かるのでは? // それで方法の優劣の比較ができるのか? // 摂動法が優秀だったとして、その原因は“摂動法”という点にあるのか? それとも摂動・非摂動の分割にあるのか、摂動の次数にあるのか??
- 18s2038:** Z は有効核電荷という解釈でもよいとあったがこれには厳密解はないのか。
M: 意味不明。解釈に厳密解 (解析解) とはということか?
- 18s2045:** 1) r_{12} の項を無視して大まかな解を求めるとするのは、質量がプロトンより圧倒的に小さいことによるものか。// 2) 実験値はどのように実験しているのか。
M: 質量が圧倒的に小さいと、どうして r_{12} の項を無視してよいのか? // 20s2050 参照
- 18s2046:** 試行関数の次数を上げることで近似値としての精度を上げているが、次数を上げる前よりも近似値と実験値の誤差が大きくなることはあり得ないのか。
M: 自分で判断できないのはなぜか? // 可能性はゼロではないが、20s2024 参照
- 19s2005:** ヘリウム原子の基底状態エネルギーを求めるときには Z を変分パラメータとしているが、他の数値を変分パラメータにしたり変分パラメータが複数ある場合はあるのですか
M: 自分で考えて分からないのはなぜか? // 教科書や参考書をよく読んで勉強すれば分かるのでは?
- 19s2007:** より精度の高い計算をするにはどうしたら良いですか。
M: 20s2049, 20s2021 も参照
- 19s2011:** 水素やヘリウム原子以外で Z を求めたとき、電子の遮蔽効果などを確かめることは出来るのでしょうか?
M: ヘリウム原子において遮蔽の効果とは何か? He では遮蔽効果をどうやって評価すればいいだろうか? // それ以外の原子ではどう考えればいいだろうか?
- 19s2017:** 実験値が得られず求めた値とどれくらいずれているかがわからない場合どのようにその値を扱いますか?
M: 別に。普通に扱えばいいのでは? 実験値が得られているのは、どのくらいの割合だろうか?
- 19s2022:** 変分パラメーターは無制限に用いても良いのでしょうか。
M: 何か制限しなければいけない理由があるのか? // 20s2024 参照
- 19s2026:** ヘリウム原子についての計算で、Z の値が小さくなったのは有効核電荷によるものと考えられるとありましたが、原子番号がより大きくなった場合、Z の値のズレは有効核電荷だけでなく、他の要素もより多く含むようになるのでしょうか。
M: 杞憂では? 大きくなる場合があるのか? 大きくなる場合があると理論的・論理的に予想されるのか?
- 19s2029:** 今日の講義で、ヘリウム原子を例に挙げておりましたが、ハミルトニアン ($-\hbar^2/2m_e$) (∇^2) のラプラス演算子とポテンシャルエネルギーの $1/r$ の式のところは、仮にもっと原子番号が大きいものを考える場合、増え続けるのでしょうか?
M: 自分で考えて分からないのはなぜか? // 普通に考えれば自明では?
- 19s2031:** 原子や分子のエネルギー測定の実験はどんな器具を使ってどう行いますか?
M: 20s2050 参照
- 19s2040:** ヘリウム原子の基底状態の試行関数で、Z を変分パラメーターとした時に Z の元の意味は一瞬失われると言っていたが、そこから求められる E(Z) に核電荷としての Z の値を用いることに意味はあるのですか。
M: 計算結果の波動関数の意味付けという意味がある。意味付けせずに結果を理解したと言えるだろうか?
- 19s2045:** レイリーリッツの変分法を使うことで、どのような利点があるのか。また、工業的にはどのような場面で用いられているのか。
M: 本気か? // 教科書や参考書をよく読んで勉強すれば分かるのでは? // 近似値が求まる。
- 19s2046:** 通常の水素の原子核は陽子 1 個で構成されているが、原子核が陽子 1 個と中性子 6 個が結び付いた構造を持つ「七重水素」という物質が存在すると知りました。非常に不安定で半減期が極めて短い物質なのですが、七重水素のような「実験値を得るのが現在の化学ではほぼ不可能な放射性崩壊を起こす放射性同位体」にも変分法を適用できるのでしょうか。
M: 自分で判断できないのはなぜか? // 自分で計算してみればいいのでは?
- 19s2047:** 水素やヘリウムなどを変分法を使っておおよそのエネルギーを出してきたが原子のエネルギーを知って何かに生かされることがありましたか。
M: 20s2036 参照
- 19s2051:** 変分法とレイリーリッツの変分法だとレイリーリッツの変分法の方がより真の値に近く近似出来るのでしょうか?
M: 本気か? // レイリー・リッツの変分法も変分法的一种。// 教科書 p.263 の“近似的方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”を理解できないということか。

- 19s2053:** ヘリウム原子の E の実験値とありますがこれはどのような実験をして求めているのでしょうか？ **M:** 20s2050 参照
- 20s2001:** ϕ の H の部分が途中で 1s に変わっていますが、どうして変わったのでしょうか？ **M:** 本気か？ 教科書をよく読んで話の流れを詳細に追っていけば自明では？ // (7.14) (7.15) は量子数 n_j を含む一般の場合だが、(7.16) は基底状態すなわち $n=1$ の話である。
- 20s2002:** $1/r^{12}$ の項を無視したものは他の計算と比べ 37% error となり実験値から離れていると感じるのですがこれを求めるのはなぜか？ **M:** 実験値から離れた結果を与えることが、計算せずにどうしたらわかるのか？
- 20s2003:** 分子や、分子が複数存在している状態でも、変分法を用いれば解けますか？ **M:** 自分で考えて分からないのはなぜか？ // 解ける場合をすべて列挙して、それを暗記していなければ答えられない問題なのか？
- 20s2004:** $E_0 = -Z^2$ 磁 E_h において Z は電子数に一致しますか、陽子数に一致しますか。 **M:** 本気か？ // Li^+ は He とおなじく 2 電子系だが？
- 20s2005:** わざわざ電子間反発の項を無視して変分法の解を得たのは、実験値と比較して原子間反発の影響を数値で表すためですか？ **M:** 勘違いの予感 // 電子管反発の項を無視したときには変数分離により厳密解が得られ、変分法などの近似法を用いる必要はない。
- 20s2006:** 式 7.13 はどのようにすれば求められますか？ **M:** 本気か？ (7.13) が何を表しているかは、その前後の本文に書いてあるが、それが理解できないということか？
- 20s2008:** スピンの大きさが 1 のものと $1/2$ のものの違いは何ですか。 // 電子配置を書くとき、軌道に電子が一個しか入らない場合、 $\uparrow$ と書きますが、軌道に電子が一個の場合は電子のスピンは $+1/2$ の場合が多いということですか。 **M:** 粒子の種類が違う。教科書 p.310 や参考書をよく読めばいいのでは？ // 統計をとったことがないので、実際にどうかはわかりません。しかし理論的には、確率と大数の法則を考えればわかるのでは？
- 20s2009:** 「現在最も精度の高い」ということは今後さらに精度は高くなりますか？高くなる場合どのようにして精度を高めるのですか？ **M:** 20s2049 参照 // 20s2021 も参照
- 20s2011:** 最も精度の高い計算結果では、-2.9037 と求めるためにはどのような計算方法で求めることができるのか。 **M:** 20s2049 参照
- 20s2012:** He, Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} のエネルギーが変分法で求めた誤差の場合とボーアの原子模型での誤差とを比較すると変分法の誤差の値があまり変化していませんでした。これは電子雲として広がっていると考えたためでしょうか。変分法は本当の状態を表せていないということなのでしょうか。 **M:** 教科書の記述のどこの話か？ 何と何とを比較しているのかよくわからない。
- 20s2013:** 実験値、測定値とありますが、それぞれ具体的にどのような実験、測定をして得られたものなのでしょうか？ **M:** 20s2050 参照
- 20s2015:** 電子間反発の項を無視したときの基底状態の波動関数を試行関数として、エネルギーを式 (7・18) で計算し、最小値を求めることで実験値と 2% の誤差のある値が得られました。というのは分かったが、高い精度で求めることができていないのはエネルギーについてだけであって、シュレーディンガー方程式の解である波動関数はほとんど望みの精度で求められていないのではないのでしょうか。結局、電子間反発を無視したものなわけですね。 **M:** 勘違いの予感 20s2051 参照 // 波動関数とエネルギーは一心同体では？“波動関数を望みの精度で.....”について、波動関数の厳密解との一致の程度をどうやって評価するのか？それをエネルギーでやっているのが変分法なのでは？
- 20s2017:** ヘリウム原子におけるハミルトニアンを考慮する際に、電子間反発は考慮しているが、引力は考慮されないのですか？ **M:** 本気か？ // 同符号の電荷をもつ粒子間に引力が働く？物理学の基礎を復習する必要があるのでは？
- 20s2018:** 摂動法により求めた実験値では、変分法の時に比べて大きい値となるのはどのような部分が変分法と異なるのですか。 **M:** それぞれの近似法について、勉強すれば分かるのでは？
- 20s2020:** ヘリウム原子の基底状態について、E を最小にする Z を求めると、電子には核の電荷が $27/16$ のように見えていることが分かった。同様にして他の原子の E を最小にする Z を求めると、他の原子も一般的に知られている有効核電荷とは異なる値になるのですか？ // (以下、前回の質問です。質問が途中で途切れてしまっていたので送信しなおします) 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、 $0 \leq (r/a_0) \leq (8/9)$ の範囲で 2 つの関数には大きな相違が見られる。この範囲で、厳密な波動関数に最も近似できるような試行関数はどうやって求めることができますか。 **M:** 自分で計算してみれば分かるのでは？ // 唯一絶対の方法などないでしょう。勉強して、自分で考えればいいのでは？教科書 11 章も参照
- 20s2021:** 現在の最も精度の高い計算結果、とはどのような計算方法で求められるのか？ **M:** 20s2049 参照 // 原理的には、たとえばハートリー・フォック法で full CI かなあ。
- 20s2022:** p.217 にのっているヘリウム原子の基底状態エネルギーのもっとも精度の高い計算結果はどのような変分パラメーターをつかって求められたのですか **M:** どこに載っている話か？ // 20s2049 参照
- 20s2024:** 変分パラメーターは多いほどより厳密解に近似された値を求めることができるとありましたが、それでは変分パラメーターは増やせば増やすほど、厳密解に近づき続けるのでしょうか？もちろん無限に増やせる訳はないと思っています。 **M:** 自分で考えて分からないのはなぜか？ // テイラー展開とかフーリエ展開と言ってみるテスト
- 20s2025:** 摂動法は適用できない場合があるがレイリーリッツの変分法はどんな場合でも厳密解を求めることができるのか。 **M:** 勘違いの予感。// 摂動法も変分法も、共に近似法である。
- 20s2026:** 本日の授業の最後に Σ が出てきて、なぜ出てきたのかわかりませんでした。なぜでしょうか。 **M:** 計算が合っていれば、それでいいのでは？
- 20s2027:** 教科書にエネルギー最小にする Z の大きさは有効核電荷と考えられるとありますが、最初に Z が 2 より小さくなると仮定できますか？ **M:** 仮定だけなら好きにすればいいのでは？ // その仮定が計算にどう影響を与えるのか知らないが。

- 20s2030:** 非摂動ハミルトン演算子があるということは、摂動ハミルトン演算子もあるのでしょうか？ **M:** 教科書 p.279 や参考書をよく読めば分かるのでは？
- 20s2031:** エネルギーの最小を求めるために微分した際、極大値などが得られた場合それは粒子のどのような状態でしょうか。
M: 20s2044 参照
- 20s2032:** ヘリウム原子に関する質問です。ヘリウム原子では水素原子の時と違って、主量子数 n が同じでも、方位量子数 l の異なる状態はエネルギー値が異なる。しかし、ボーアの振動数条件から考えられる振動数と振動数の実測値(ネットで調べました)とを比べると、 $l=0$ の s 状態以外のエネルギー準位はどれも極めて接近した 2 つの準位に分かれているとしか考えられないものになっていた。極めて接近しているとはどういう状態なのか。 **M:** ここで出てきている“ボーアの振動数条件”とは何のことか？ 実測でも吸収(発光)の光の振動数はボーアの振動数条件に従っているはずなのだが、// それとも、教科書 p.332 のようなことか？
- 20s2033:** なぜ実験値より計算で出した値の方が重んじられるのでしょうか。個人的には実際の値を積み重ねるほうが正確そうなのですが… **M:** 現実の世界を記述できていない理論に意味はない。現実の世界を説明するために理論が存在する。という考え方には一理ある。// しかしここ(教科書のこの単元)では何を目的としているのか？ 方程式の(厳密解が得られないときに)近似解を得る方法でしょ？ そこで得られた近似値は何の近似値なのか？
- 20s2034:** レイリーリッツの変分法を 3 次元空間に拡張して求めることはできるか。 **M:** 自分で判断できないのはなぜか？ “3 次元空間に拡張”とは、何を意味しているのか？ // 自分で計算してみれば分かるのでは？
- 20s2035:** 実験値とありましたが、実験値はどのようにして求めることができますか？ **M:** 20s2050 参照
- 20s2036:** エネルギーの値を実験によって求められるなら計算によって求める必要はあるのでしょうか？現実の系であることを考えるなら実測値を用いた方がいいと思うのですが… **M:** どこの話か？ // 教科書では、手法(近似法)のデモンストレーションのために、答えが分かっている系について示していると、講義でも説明したのだが、理解されていないようで残念。// (+) 答えが分かっている系で正しい結果が出せる手法であることを確認するから、答えが未知の系についても得られた結果が信用できるのでは？
- 20s2039:** p.271 の「最も精度の高い計算結果」とは、なぜその結果が最も精度が高いと言い切れるのでしょうか **M:** 20s2049 参照
- 20s2040:** 授業で“ヘリウム原子の E を最小にする Z の大きさは有効核電荷と考えることができる” ことについて一つの解釈だと述べられていましたが他にどのような解釈をすることができますか。 **M:** 解釈を一つに限定することに合理的な根拠があるとは考えられない。好きにすればいいのでは？ 既存の解釈に同意するのも自由。// 有効核電荷という解釈に特段の不满は聞いたことがない。
- 20s2041:** エネルギーを変分パラメータ c_1, c_2 について最小化する際に c_1, c_2 の偏微分 = 0 を計算するが、これでは極大値の可能性もあるのではないか。 **M:** その可能性については講義でも説明した。// 20s2044 参照
- 20s2042:** ヘリウム原子の基底状態エネルギーを求める際に電子間反発の項を無視して計算していますが、無視しないで計算することはできるのでしょうか。また、できた場合の値は更に精度の高い値が得られるのでしょうか。 **M:** 20s2051 参照
- 20s2043:** どんな状況下でも、変分パラメーターを増やせば増やすほど、計算が複雑になる反面、より正確な答えを導くことは可能であるのか？ **M:** 全ての状況について検討したことは無いので、私は知りません。
- 20s2044:** エネルギーを最小にする Z を求めるときに、グラフが上に凸になっていたりして最小の値を求められないときはどうするのですか？範囲を決めてその中で最小の値を求めるのですか？ **M:** 一般論は、たぶん無い。個別の問題・目的に応じて対処すればいいのでは？ // 化学反応などを扱う場合には、反応の鞍点・遷移状態となることもある。
- 20s2045:** 同じ軌道でも電子同士の距離などが変われば核電荷の遮蔽の度合いが変わったりするのですか。 **M:** 意味不明 // “同じ軌道”でありながら、電子同士の距離が異なるとは、どういうことか？
- 20s2048:** ハートリーの方程式から得られる固有値 ε の和はなぜ系全体のエネルギー E の絶対値に近似的にも等しくならないのですか？ **M:** 参考書をよく読んで、計算の過程を詳細に検討すれば自明では？
- 20s2049:** 精度の高い計算とは具体的にどのように計算したのですか。 **M:** 教科書 p.302 や関連項目をよく読めば分かるのでは？ // 摂動法だと講義中に述べたのに、伝わってなくて残念。
- 20s2050:** ヘリウム原子の基底状態のエネルギーの実測値はどのように観測するのですか？ **M:** 別に。普通に観測しているのでは？ // イオン化エネルギーは一つの指標(教科書 p.303 参照)
- 20s2051:** 有効核電荷が、ある電子が他の電子から遮蔽効果を受けている上で感じる核電荷であるなら、電子間反発の項を無視して計算しているのに、なぜ有効核電荷が現れるのか？ **M:** 勘違いの予感。教科書の記述を読んでいるのだろうか？ // 電子間反発の項は無視していない。