

- 16s2052:** ヘリウム原子を変分法により求める際、変分パラメータを Z としているのはなぜですか。2 以外の数字を代入して計算する場合もあるということですか? M: 本気か? // 教科書 pp.270-272 や参考書をよく読めばいいのでは?
- 17s2007:** 教科書の p.313 に「2 電子系では空間部分とスピン部分に分解できるが一般には分解できない」と書かれているが、これは具体的にどのように重要なのでしょうか。M: 本気か? 因数分解できると、解を求めるときに色々便利なのでは? // 変分分離と試してみるテスト。
- 17s2045:** HF 方程式でより精度のよい解を求めるにはより精度の高い相関エネルギーが必要とありましたが、この相関エネルギーは学生の知恵では求められないようなものなのでしょうか。また一般にどのようにして求められているのでしょうか。M: 教科書 p.317 や少し上級の参考書を読んで勉強すれば、誰でも求められるのでは? 科学って、属人的な要素を排した、そういうものでは?
- 18s2003:** イオン化エネルギーについて、変分計算での 6% error は化学結合の強さと同程度であることから計算結果がそれほど満足できるものではないということでしたが、満足できる程度の近似と、そうでない近似を化学 (科学) 的根拠をもった上で感覚的に判断するためにはどうすればよいですか? 最近は精度や誤差についての質問が多いですが、6% という数値をパッと見ただけだと、十分な近似を得られていると勘違いしてしまう人もいるのではないかと思います。M: 数字に騙されないで、意味と目的をはっきりと意識する必要があるのでは? // 見かけに騙されずに論理的に考える訓練をすることが、科学を学ぶ意義の一つでは?
- 18s2018:** 本当の値との差をエラーで出すと小さく見えても実数値を見ると困ることがあると分かりましたが、同様に一目みるとそこまで問題なくても、よく考えるとまずいようなものはありますか。M: そんなこと、いくらでもあるのでは?
- 18s2029:** ハートリーフォック法はこれまで習った変分法、摂動論と同様に試行関数を用いた近似の方法の一つという解釈でいいのか M: 今回は詳細に踏み込まずに概略を説明しただけなので、上っ面の印象であれこれ言っても意味はない。// キーワードもいくつか紹介しているので、それを手掛かりに自分で調べて、教科書や参考書もよく読んで勉強すれば分かるのでは? // お手軽に分かった気になる説明では、容易に忘れてしまう程度にしか理解できていない。// ハートリー・フォック法について、勉強すればいいのでは?
- 18s2038:** ハートリーフォック方程式を解くときに波動関数が必要になるとあったがこれはつじつまの合う場の方法や電子相関エネルギーを用いることで解決するのか。M: 18s2029 参照
- 18s2045:** r_{12} を考える上で、仮に粒子に対してオービタルを基準とするならば、 r_{12} を r_1, r_2 と角度で表記した方が良いかと思う (座標は揃えた方がよい) のですが、なぜ r_{12} を用いた 2 点間距離とするのでしょうか。M: ちょっと意味が分かりません。具体的にどのような式で r_{12} を r_1, r_2 と角度 (何の?) を用いて表すのか?
- 18s2046:** 多電子原子の場合でエネルギーの値の正しさは、基本的に近似解や実験値での議論となるのか。M: 何のために、何をどう議論するつもりなのか? 18s2003 のコメントも参照
- 19s2003:** P316 図 8・1 に関して、13 族以前の原子では大体計算値が理論値よりも小さく、13 族以降では大体計算値が理論値よりも大きいのはなぜですか。M: 理論値とは何か? 計算値とは何か? // 13 族以前・以降とは、どの元素のことか?
- 19s2005:** ヘリウム原子の基底状態エネルギーを変分法を用いて計算した時に E の値の精度はかなり良いのに IE について考えると差が大きくなるのは、より良い試行関数を使う以外に改良方法はあるのですか。M: 本気か? 自分で判断できないのはなぜか? // 変分法の原理を理解すれば自明では?
- 19s2007:** 今回、変分法の試行関数 ϕ と ϕ はどうやって決めたのですか。// あと質問ではないのですが、teams の授業の録画が反転していました。M: ヘリウム原子の話なら、水素型原子のオービタルを用いるのは自然では? // それならば直近の数回は左右反転してしまっているのか? それはすみませんでした。しかし Teams でのカメラの扱いを変えたんですけど、おかしいですね。
- 19s2011:** 教科書 p.300 表 8.1 の SI での値を (8.4) 式に代入すると (8.5) 式のようにならないのですが、この計算過程はどのように導くのでしょうか? M: 原子単位の意味を全く理解していないのでは? // 教科書章末問題 8.6 も参照。
- 19s2017:** つじつまの合う場とは何をもってつじつまを合わせているといえるのですか? M: 教科書 p.306 や参考書をよく読んで勉強すれば分かるのでは? // 仮定した波動関数と、それを用いて構成したフォック演算子を用いたハートリー・フォック方程式の解の波動関数が一致する。
- 19s2026:** ハートリーフォック法で誤差が発生する要因として、電子が同じ場所に重なって存在する場合を挙げていましたが、電子はサイズを持たないものとして計算を行っているのも、そもそも重なることが出来ないのではと考えたのですがどうでしょうか。M: 考えるのは勝手ですが、サイズを持たなくても位置を考えることはできるのでは?
- 19s2029:** 摂動法や変分法の誤差よりもイオン化ポテンシャルの面から考えた時の方が、いつも誤差が小さくなるのか? イオン化ポテンシャルの面から考えた方が精度のよいと考えているのだが、そのように考えると摂動法と変分法を考慮する意味が見出せなくなるのではないかと? M: 激しく勘違いの予感。// イオン化ポテンシャルを求めるのに、摂動法や変分法を用いているのでは?
- 19s2031:** 13 次の摂動とありましたが、誰がそこまで求めようとしたのですか? M: 教科書 p.302 表 8.2 の注釈参照。
- 19s2040:** ヘリウム原子よりも多くの電子を持つ系では相関エネルギーは大きくなりますか? M: 私は知りません。調べて分かったら、教えてくださいネ // それを知ってどうするというのだろうか?
- 19s2045:** ハートリーフォック法は実際に化学的な分野においてどのように利用されているのですか。M: そりゃ、色々利用されていた・いるでしょう。教科書 11 章や参考書をよく読めばいいのでは?
- 19s2046:** HF エネルギーと厳密なエネルギーとの相関エネルギーの差は無視できないほど大きいものだが、摂動論を使わずに、相関エネルギーの差をできるだけ少なくできる計算法はあるのですか。M: なぜ摂動論を使ってはいけないのか、求める手法に制限を加える意味が理解できない。// 上級の参考書を読んで勉強すればいいのでは? // 一般には CI 法、近年は DFT 法、摂動を用いてよいなら MP2, MP2 法など。

- 19s2047:** 多電子原子になると積分系でなくなるのは対称性がなくなるからですが電子が2つでも対称性がなくなるのは何故ですか？
M: 意味不明。// 積分系とか、対称性がなくなるとか、何の話なのかサッパリわからない。
- 19s2049:** ハートリー・フォック法を用いれば多電子分子もその電子の存在確率を求められるか？ **M:** 本気か？ 波動関数の意味について、教科書 4 章を復習する必要があるのでは？ // 電子の存在確率の求め方は、ハートリー・フォック法なのかどうかによって異なる話なのか？
- 19s2051:** ヘリウムにおいて電子の確率分布は古典的に電荷密度と解釈できると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ることは可能なのでしょうか？ **M:** 18s2029 参照
- 19s2053:** ヘリウム原子では 1s 軌道にしか電子がありませんが、2s 2p 3s などの軌道に電子が存在すれば、よく遮蔽する電子やあまり遮蔽しない電子などが出てくると思います。それらの時もヘリウムと同じように一つの電子に注目して他の電子を無視するような形を取るのでしょうか？ **M:** 本気か？ 自分で判断できないのはなぜか？ // どうして電子によって取扱い方を変えなければいけないのか？ どの電子に対してどの取扱い方をするかを、どうやって決めるのか？ 未知の新奇な化合物中の電子の取り扱い、どうすればいいのだろうか？ // そういう恣意的な取扱いをするのは、科学的思考方法だろうか？ その数式表現に論理的整合性があるだろうか？ // 特定の系のみにはしか使えない手法・解法は、科学的にどんな意味があるのだろうか？
- 20s2001:** ハートリー・フォック方程式で求めた値は実験値に近い値でしたが、電子が増えると計算値は実験値から遠くなるのでしょうか？ **M:** 19s2040 参照
- 20s2002:** ハートリーフォック法で全ての多電子原子についてシュレディンガー方程式が解けるのか。 **M:** 19s2053 参照
- 20s2003:** 電子間の反発は考えるのになぜ陽子間の反発は考えないのですか？ **M:** 本気か？ // どの陽子とどの陽子との間の反発の話か？
- 20s2004:** 辻褄の合う場の方法とは、変分法におけるそれらしい関数の設定方法と同じものですか。 **M:** 19s2017 参照
- 20s2005:** ハートリーフォック方程式で電子間に相関がないと定義すると、原子番号が大きくなるにつれ厳密解とのズレが大きくなるのではないのでしょうか？ **M:** 19s2040 参照
- 20s2006:** 水素原子の基底状態エネルギーはどのようにすれば $-E_h/2$ が求められるのですか？ **M:** 本気か？ 教科書 6 章や参考書を読んで復習する必要があるのでは？
- 20s2007:** 多原子を理解するとは具体的にどういうことか **M:** 正気か？ 科学の目的は自然を理解することなのでは？ // なぜそうなるかの成り立ち・理由を解明し、そこから生じる性質を予測する。
- 20s2008:** ・電子数が奇数個である場合や一つの軌道に 1 電子しか入らない系について質問です。スピンごとに異なる空間軌道を用いる UHF 法と共通の空間軌道を用いる ROHF 法があるそうですが、UHF 法では望んでいないスピン量子数を含む波動関数が含まれてしまうものの、UHF 法の方が簡単だから UHF 法の方が多く用いられるとありました。もし許容できないほどのスピン汚染の影響を受ける場合は ROHF 法を用いるのだとしたら、どういった電子配置の時に UHF 法ではスピン汚染の影響が大きいといった目安はありますか。// ・以前、別の講義で緑色の光は指を透過しないが、赤色の光は指を透過すると聞きました。緑色の光の方がエネルギーが大きいのになぜ透過しないのですか。透過とエネルギーの大きさは関係ないのでしょうか。 **M:** 一つ目について、UHF と ROHF のどちらが簡単とか多用されるとかは知りませんでした。どこにそんなこと書いてありましたか？ // 二つ目について、本気なのか？ ランベルト・ベールの法則を学んでいないのだろうか？
- 20s2009:** HF 方程式は SCF 法以外に解く方法はありますか？ **M:** 私は知りません、調べて分かったら教えてくださいネ // SCF 法で十分に解けるのに、敢えて別な解き方を必要とする理由があるのか？
- 20s2011:** スレーター行列式でそれぞれの要素はどのように求めるのか。 **M:** 教科書 pp.312-314 や参考書を読んで勉強すれば分かるのでは？
- 20s2012:** ハートリーフォック法を使った多電子原子の計算はつじつまが合うように解くと言うことでコンピュータプログラムを使うようなのですが、どのようなものでしょうか。 **M:** 教科書 11 章や参考書を読んで勉強すればいいのでは？
- 20s2013:** ハートリー・フォック法で求めた解は誤差がある程度生じるとは思いますが、それは独立粒子近似と有効ポテンシャルの考慮だけによるものなのでしょうか？ **M:** いいえ。他にも要因が色々あるでしょう。// そういうことにも配慮して勉強すれば分かるのでは？
- 20s2015:** ヘリウムの電子 1 についてハートリー・フォック方程式を解くためには電子 2 の波動関数が分からないといけないとのことでしたが、電子 1、電子 2 について波動関数は $\Psi_{1s}(r_j)$ ($j=1,2$) ではないのでしょうか。 **M:** それは別のことを言っているのか？ 方程式を解く (立てる) ために方程式の解が必要な状況は変わらないのでは？
- 20s2016:** 式 (8・4) を原子単位を使って表すと式 (8・5) になるとのことですが、この場合、ラプラス演算子は単位としても機能しているのですか？ **M:** どこをどう考えると演算子が単位になるのか？ // 表 8.1 参照
- 20s2017:** 任意の 2 電子は軌道の違いにかかわらずすべての 2 電子において仮説 6 が成立しますか？ **M:** 19s2053 参照
- 20s2018:** スレーター行列式を求めずに、ハートリーフォック方程式を導出する方法はありますか？またハートリーフォック方程式を解く際のつじつまの合う場というのは、ヘリウム以外の多原子分子の場合でも、同様に同じオービタルを占めてもパウリの排他原理に反しないという条件のみなのですか？ **M:** 18s2029 参照 // 何が一般則で、何が今回限りの特殊条件なのか、全く区別がついていないのだろうか？ 論理的に考えて分からないのだろうか？ 教科書 pp.306-308, 314 等や参考書参照。
- 20s2019:** 最後のイオン化エネルギーのところでは 2371.61 と 2225.5 の差が 402.6 になっていたのですがどこからこの数字がきたのでしょうか、その後の説明も続いていたので何か意味のある数字なのでしょう。 **M:** 教科書の当該箇所 (p.303) では 2371.61 と 2225.5 の差が 150 kJ/mol と書いてあるが、一方で一次の摂動の結果 1969 kJ/mol と実験値との差は 402 kJ/mol である。
- 20s2020:** ヘリウム原子の基底状態エネルギーや、イオン化エネルギーを求める際に、変分法で求めた方が、一次の摂動論よりもより実験値に近い値が出るのは何故ですか？ // また、高次の摂動論によって変分法よりもより実験値に近い値を求めることができますが、一般に変分法の方が用いられるのは何故ですか？ **M:** 相変わらず p.263 の “近似的方法を使うことによってシュレ

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”の意味を理解していないようで、残念。

- 20s2021:** 独立粒子モデルについて、1つの電子に着目した平均場近似になっているが、2つ以上電子が存在した場合に起こる衝突や散乱といった平均化によって表現できなくなった部分はどうか **M:** 相関エネルギー
- 20s2022:** 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でしょうか? **M:** 19s2040 参照
- 20s2023:** 電子の数が3個以上になってもハミルトニアン値が変わるだけでやり方は同じでイオン化エネルギーの近似の値を求めることはできますか。 **M:** 19s2053 参照
- 20s2024:** 教科書 p 307 に HF エネルギーと厳密なものとの差が 100 kJ/mol ほどもあり、厳密解を 99% 満たしているものの、容認できるような差ではないとあります。そこで教科書 8-7 の最後に摂動法によってその差を小さくする方法があると書かれていますが、摂動法を用いる以外にも差を小さくする方法はどんなものがあるのでしょうか **M:** 19s2046 参照
- 20s2025:** 以前無機化学でスレーターの規則を学んだが、スレーター行列式から導かれた規則なのだろうか。また、ハートリーフォック法はどのように関与してくるのか。 **M:** 本気か? スレーターの規則は何の規則か? またスレーター行列式は何を表しているのか?
- 20s2026:** ハートリーフォック法では前回までの水素のエネルギーを求めることは不可能なのか。1電子として書き直すのであれば、有効的に扱うことができると思うのですが、 **M:** 本気か? // 普通に一電子系として厳密解が得られるの??
- 20s2027:** 摂動論と変分法のどちらもヘリウム原子についてよい結果を与えるということですが、他の原子についてよい結果を与えることはありますか? **M:** 19s2053 参照
- 20s2028:** 波動関数の行列式の要素の具体的ななどのようにして求めるのでしょうか **M:** 20s2011 参照
- 20s2029:** 1つの電子軌道に3つ電子が入ると量子化学の体系は矛盾しますか。 **M:** スレーター行列式について勉強すれば分かるのでは? // パウリの排他律に反する状態は存在することができない。
- 20s2030:** 1電子波動関数は原子軌道の一次結合で近似するのであれば、n電子波動関数はn次結合で近似することでよろしいでしょうか? **M:** 自分で判断できないのはなぜか? // “n次結合”で何を意味しようというのか?
- 20s2031:** 脱水反応などにより混成軌道が形成されるときエネルギー変化を求めることはできるのか。また求める際の条件はどのようになるのか。 **M:** 例えば同様な脱水反応で、混成軌道が形成される時と、されない時があるということでしょうか? その違いを合理的に説明できるのか? // そもそも混成軌道とは量子化学的に何なのか? // 教科書9章や参考書をよく読んで勉強すれば分かるのでは?
- 20s2032:** 波動関数自体に意味はなく、波動関数の2乗に意味があるのにも関わらず、波動関数を2乗した値を波動関数としなかったのはなぜですか。 **M:** 本気か? 教科書2章や物理学の基礎を復習する必要があるのでは?
- 20s2034:** どのような実験でイオン化エネルギーの実験値が得られるのか。イオンになる際に出る電磁波などを測定するのか? **M:** 本気か? イオン化の定義は? // UPS, XPSなどが教科書には掲載されてるし、参考書も読んで勉強すれば分かるのでは?
- 20s2035:** 7章で変分法や摂動法を用いた解では誤差が5%でも厳密解として認められていましたが、8章では実験値と不一致が6%でも満足できないとありますが、どの程度から満足できる値になりますか? **M:** 本気か? 言葉づかいが全くできていない予感。// 誤差があったら厳密解ではない。厳密解の定義は? // あなたはどの程度なら満足するか? その理由は何か?
- 20s2036:** スピン角運動量は何故半整数の形で導入されたのか。 **M:** Stern-Gerlachの実験(1922)等による。// 朝永振一郎の“スピンはめぐる”参照
- 20s2039:** 原子番号が大きすぎると電子間反発の項が多すぎて計算ができないレベルなのではないかと思ったのですが現在判明している全ての原子について電子間反発項を考慮した近似解は出ているのでしょうか? **M:** 計算できないレベルとは、どのレベルのことか? 誰がそう言ったのか??
- 20s2040:** ハートリーフォック方程式で式を仮定する際変分法の試行関数のように先見の知識によってその式は与えられるものなのですか。 **M:** 好きにすればいいのでは? 与えてもいいし与えなくてもいい。// 答えに近いところから始めた方が、安定的に素早く収束することが期待される。// 18s2029のコメント参照
- 20s2041:** シュレーディンガー方程式の解について講義では『つじつまが合う場』とされていたが球面調和関数で表される解が得られても、平均場近似で球対称なポテンシャルに直して計算を続けているのにほんとうにつじつまが合っていると云えるのだろうか。 **M:** 18s2029のコメント参照
- 20s2042:** イオン化エネルギーを求める際に変分法だと実験値とerrorが大きくなるため、スレーターオービタルを用いるとのことだが、高次の摂動論でイオン化エネルギーを求めるのとどちらがより良い値が得られるのでしょうか。 **M:** 勘違いの予感。// 20s2020参照 // 何を摂動とするか、試行関数をどうするか、によって近似値の具合が異なることを未だに理解していないのだろうか?
- 20s2043:** SCF法で波動関数の一致が得られないことはありますか? **M:** 具体的な計算では、計算結果が振動したりして収束しない場合もある。その場合には、別なアプローチや、慎重な取扱いで収束を目指す。
- 20s2044:** errorがどれくらいなら、構造を決定するのに十分だといえますか? **M:** 目的によるのでは? あなたは何をしたいのか?
- 20s2045:** ポテンシャル以外の電子間の相互作用にはどのようなものがあるのですか。例えば電子同士が衝突するということはあるのですか。 **M:** 衝突だって、結局はポテンシャルでは? // 勉強すれば分かるのでは?
- 20s2046:** スレーター行列式はどうやって求められるのですか。 **M:** 20s2011参照
- 20s2047:** ヘリウムについて、方程式を求める時はハートリー・フォック法やSCF法など色々なやり方で答えを導こうとしていたが多電子原子の場合においてハートリー・フォック法を使うと式が3つになりさらに計算が困難になると思うのですが、でてる近似解に大きなずれは生じたりしないのでしょうか? **M:** 式が3つになるとは? どの三つのことか?
- 20s2048:** とある参考書に理論物理学者は実験装置をよく壊すとあったのですが、不慣れ以外になぜだと思えますか。// 変分法や摂

動論、ハートリーの近似は実際によく使いますか。 **M:** 色々考えられますが、妄想の域を出ません。 // よく使うの基準は？ それを聞いてどうするのだろうか？

20s2049: スレーター規則が成り立つ理由を、多電子原子のシュレーディンガー方程式を記述する事で考えられるか。 **M:** “シュレーディンガー方程式を記述する事で考える”とは、どういう意味か？ // スレーターの規則は、有効核電荷を求める規則。

20s2050: ハートリー・フォックエネルギーは実験値に非常に近い値が得られているにも関わらず、イオン化ポテンシャルの観点から考えると実験値との差が大きくなってしまっているのは何が原因なのですか？ **M:** 19s2029 参照

20s2051: p.311 で、「ヘリウム原子の基底状態の波動関数として Ψ_2 を採用しなければならないことが実験的に知られている」とあるが、理論的にも証明することはできるのか？ **M:** 理論的には ψ_1 と ψ_2 の両方が可能である旨、教科書のそこに説明されているのだが、理解できなかったということか？ なお、それぞれが現実のボーズ粒子とフェルミ粒子に対応する。

20s2052: 電子相関が同じスピン内の電子であると考えする必要がなくなるのはなぜですか **M:** どこにそんなことが書いてありましたか？ // そのような主張をする人に、根拠を聞けばいいのでは？