

ないとされているが、ハートリー-ヒルシュレーン D 倣い \square 奪 \square , $\square\square\square$ 倣い \square 猶 \square 謹 \square 討 \square い \square 襪 \square 里 \square 連 \square 召 \square 諒 \square , 茲 \square 蠹 \square 筆 \square 个 \square 靴 \square 薪 \square 世 \square △, 解釈がたやすい, などの理由があるのでしょうか? **M:** 18s2003 も参照 // “完璧な理論・完全無欠な理論以外は, 考えるのも無駄だし, 存在意義もない” というのでしょうか? // 教科書 p.315 や参考書をよく読めばいいのでは?

19s2047: スレーター-オービタルはなぜ一般的な試行関数だとなっているのですか? **M:** 本気か? // 現実にそうだからなのでは?

19s2049: スレーター-則は分子の構成を全く無視した様な計算方法をとるが, 分子の構成なども考慮したスレーター-則のような物を組み立てるには何を考慮すれば良いか? **M:** 本気か? // 自分で“分子の構成なども考慮”と言っているが.....(?)

19s2051: ハートリー-フォック方程式において全エネルギーと一つの電子のエネルギーの和が異なる原因は何でしょうか? **M:** 自分で計算してみれば, 何がどう異なるかわかるのでは? どの項に違いが出てくるのか分かるのでは?

19s2053: 電子数が多くなればなるほどエネルギーを求めめるために考えなければいけない電子が増え式を解くのが困難になっていきますが, それらに対して何か周期表に沿った電子エネルギーの大きさに規則性はないのですか? **M:** 私は知りません. 調べて分かったら, 教えてくださいネ. // 仮に孤立原子について規則性があったとして, その規則性は他の一般の場合, 様々な分子中にその元素がある場合にも, 同じ規則が成り立つ保証があるのか? そうすると, その規則性には, どんな意味があるのか?

20s2002: オービタルの概念を捨ててまでして 1078 個のパラメータを使って精度をあげるのはなぜか. またオービタルの概念を捨てないで 1 番精度が高いのはどのような値なのか. **M:** 18s2003 の前半参照 // HF 極限について, 教科書 p.305 をよく読めばいいのでは?

20s2003: SCF 法で, 波動関数の形がおおよそわかっている状態で仮定しているのに, 得られた波動関数と一致しない事があるのはなぜですか? **M:** 本気か? // “おおよそわかっている”とは“一致する”という意味なのか?

20s2004: ϕ' を新たな ϕ として置いたとしても, 正しい値が得られずに繰り返すことは有り得ますか. **M:** 20s2036 参照

20s2005: SCF 法によって得られた波動関数が仮定した波動関数と違った際に, 得られた波動関数に手を加えてから計算をし直すこと仰っていましたが, 具体的にどのように手を加えるのですか. **M:** 必ずこうする, こうしなければいけない, などという制限などない. 場合によって色々では? // 初めの ϕ と新しい ϕ との差が大きくなりすぎないようにする.

20s2006: 式 8.15 はどこからでてきたのですか? 任意ですか? **M:** (8.8) 式や (8.15) 式の周囲の説明もよく読めばいいのでは? // $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)$ と置くことには, 変数分離, 独立事象の確率の積, 要素還元主義が見て取れる. // 科学における有力な考え方のひとつに, “全体は部分の和である”, or “分割統治 (大きな複雑な問題を, 小さな簡単な問題に分割し, その小さい問題を解いて, それを組み合わせて大きな問題の解決を目指す)”, or “要素還元主義”がある. // 両辺を二乗して $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\phi_{1s}(1)|^2 \times |\phi_{1s}(2)|^2$ とすると, (波動関数の二乗は粒子の存在確率に比例するので, それぞれの波動関数が規格化されているとすると,) 全事象の確率は, 独立事象の確率の積.

20s2007: イオン化ポテンシャルの他にどんなエネルギーが使用されますか? **M:** 論理不明. 何に使用される話か?

20s2008: ・求核置換反応や求電子付加反応は電子励起状態でも起こりますか. // ・ハートリー-フォック法の電子間に相関がないというのはどういうことですか. 電子は-の電荷を帯びているので, 本来なら衝突することはないが, ここではそういう可能性も含めてしまうということですか. **M:** 自分で考えて分からないのはなぜか? 起こらない理由があるのか? // 基底状態と電子励起状態とは, 何が違うのか? それは求核置換反応や求電子付加反応と, どんな関係があるのか? // “独立粒子近似”とか“平均場近似”とか, 講義で説明したのに, 全く理解されていないようで残念. // 電子 2 の作る平均場中を電子 1 が運動している. 電子 2 の存在している位置はどこか? その同じ位置に電子 1 が存在する確率はゼロか?

20s2009: ピケリスはなぜ 1078 個のパラメータで E を求めたのですか? **M:** 本気か? 本人に聞けばいいのでは? :-p // 18s2003 の前半参照

20s2011: 教科書 p305 では 1078 個のパラメータを使って計算したと記述されています. より多くのパラメータを使えば使うほど実験値と計算値が近づくのですか. **M:** 本気か? 教科書 p.266 や参考書をよく読んで復習する必要がある? // 変分法は, 何の近似値を得る方法か?

20s2012: SCF 法で新たな仮定をする際にはどのようなことをするのでしょうか. 条件を狭めるのでしょうか. **M:** 条件を狭めるとか, 意味不明. どの条件のつもりか? // 教科書 pp.306-307 や参考書をよく読めばいいのでは? // 20s2005 参照

20s2013: 教科書 p305 に「最良の変分計算では, それぞれ - 2.9037Eh と 0.9033Eh である。」とありますがここでいう最良の変分計算とは具体的にどのようなものなのですか? **M:** 本気か? 教科書の文脈がわからない? 国語力不足か? // 教科書の表 8.2 を見ればいいのでは? // ちなみに教科書 p.305 の当該箇所 $0.9033E_h$ は $0.9037E_h$ の誤りのような気がする.

20s2015: ハートリー-フォック法を学んだわけだが, 原子番号の大きい原子について考えると, 1 つ 1 つの電子について波動関数の形を仮定して, 電子 1 が感じるポテンシャルエネルギーを他の電子の数だけ考え, 実効ハミルトン演算子に対応するシュレーディンガー方程式を解き, つじつまが合うまで繰り返した上で, 更に電子 1 だけでなく他の電子についても同様の手順をしなければならず, 摂動法や変分法と同様に原子番号の大きい原子についてはかなり手間がかかると思うのですが, そのような原子についてはどんな方法を用いてもそんなに手間をかけなければならないのでしょうか. また, そんなに手間をかけても結局得られるのは実験値と数百 kJ/mol もの誤差があるだろうと考えられる近似解なわけで, そんなに手間をかけて解く必要はあるのでしょうか. (解く必要があると思う人は解けばいいと思うが, 数百 kJ/mol の誤差のことを考えればそこまで手間をかけて解く必要性はないように感じる.) **M:** “更に電子 1 だけでなく~”は勘違いの予感. 教科書 p.306 (8.20) 式の次をよく読めばいいのでは? // 18s2003 の前半参照, 19s2046 参照

20s2016: HF 方程式を解くために SCF 法を使いましたが, 他に HF 方程式を解く方法はあるのですか? **M:** 私は知りません. 調べて分かったら, 教えてくださいネ // 広く用いられている有力な解法が存在するのに, あえて別な方法を模索する必要があるのか? 別の解法を知って, どうするのか?

20s2017: 1 電子オービタルのエネルギーの合計が全エネルギーと異なるのは, スピン内の電子どうしが何らかの影響をお互いに与えているためか? **M:** 19s2051 参照

- 20s2018:** オービタルの概念を捨てずに考えた場合で、最も近い答はハートリー・フォック極限の他にになにかあるのでしょうか。
M: 本気か? “極限” という言葉の意味を理解していないのでは? // HF オービタルをゼロ次とした摂動により電子相関を考慮すれば..... (教科書 p.317 参照)
- 20s2019:** ハートリー・フォック法を使うことで E はかなり近い値が得られているが IE はまだ近いとは言えない値になっているのは IE の実験値が本当の値に少しずれている可能性があると思うのですが実験値の正確さを知る方法はないのですか? **M:** トンデモない勘違いの予感 // E だろうが IE だろうが, 原点が異なるだけで本質的には同じものでは? // 近い・遠いを、どうやって測っているか?
- 20s2020:** スレーターオービタルの動径部分が節を持たないのは何故ですか? **M:** 本気か? // 定義だから.
- 20s2021:** 多粒子問題のシュレーディンガー方程式を分子軌道概念で 1 電子の問題まで置き換えた後、ヒュッケル分子軌道法で近似するとき、電子の座標を入れ替えても波動関数の符号が変わらないためパウリの排他原理はどうやって満たすのでしょうか? **M:** 普通にスレーター行列式を用いればいいのでは?
- 20s2023:** 図 8・1 より実験値とクーブマンズの近似に所々差があるのはなぜ? **M:** 本気か? // むしろ逆に、近似値が実験値と完璧に一致する必然性があるのか?
- 20s2024:** 摂動法で近似をする際、摂動と非摂動を自分で定めて解いていっていましたが、非摂動の部分をさらに近似してもよいのでしょうか? **M:** 何をやりたいのか、わからないが、自分で計算してみればいいのでは?
- 20s2025:** 主量子数が大きくなると実際の値とのずれは大きくなるのだろうか。 **M:** 実際の値とは、何の値の話か? // 自分で調べてみればいいのでは?
- 20s2026:** つじつまの合うように計算したら確実に正確な値が出ると思うのですが、そうではないのでしょうか **M:** 自分で判断できないのはなぜか? // “確実に正確な値” とは “厳密解” と何が違うか?
- 20s2027:** ハートリー・フォック方程式につじつまの合う場合以外の解法はあるのですか? **M:** 20s2016 参照
- 20s2028:** オービタルとは電子波動関数のことをさすが、その概念を捨ててしまふとなにか別のものを求めることになるのではないかと **M:** まず、微妙な間違い. オービタルとは一電子波動関数. (二電子波動関数, というモノも存在するだろう.) // 何か別のモノになると、なにがイケナイのか?
- 20s2030:** 電子の数が多くなってもハートリー・フォック方程式 (固有値方程式) は、同じような式を与えるのでしょうか? **M:** 自分で計算してみれば分かるのでは?
- 20s2031:** オービタルの概念を捨てたのにも関わらず、なぜ物理的意味のあるエネルギーが得られるのか。また、オービタルの概念を捨てた値など意味のない解だと思うのですがなぜ求めたのか。 **M:** なぜ、オービタルの概念を捨てると無意味なものになるのか? 波動関数がどうであっても、演算子の固有値は、演算子に対応する物理量なのでは?? 固有値の解釈論と、固有関数の解釈論は、独立では?
- 20s2032:** SCF 法によって求まる分子軌道では基底状態のエネルギーしか得られない考えられる。その理由は以下の通りである。低エネルギーの軌道から優先的に電子が入っていく。その状態は基底状態であるから、基底状態のエネルギーが求まると考えられる。つまり、SCF 法では基底状態のエネルギーだけしか得ることができず、励起状態のエネルギーは得られないのではないかと。それでは、多電子原子の励起状態のエネルギーを求めるにはどうしたらよいか。 **M:** 意味不明. “基底電子配置だから基底状態のエネルギーしか求まらない” では理由になっていないのでは? 自分でも言っている通り、励起電子配置を考えれば、励起状態のエネルギーを求めることができるのでは?
- 20s2034:** 電子のスピン向きが変わると波動関数はどのように変化するのか **M:** 本気か? 教科書や参考書をよく読めば分かるのでは? スピンの状態を表す波動関数は??
- 20s2035:** オービタルの概念を考慮すると結果としてどんな最良の計算でも化学結合一本の強さと同じ程度のエネルギー差が生まれてしまうのか? **M:** 本気か? 自分で考えて分からないのはなぜか? // 全ての系の電子が He と同じ振舞いをする必然性はあるのか?
- 20s2036:** SCF 法で波動関数が永遠に一致しない場合はあるのか。また、そのような場合にはどんな原因が考えられるのか。 **M:** SCF による繰返し計算が収束する保証はない. 発散したり振動したりすることもある. // 20s2005 も参考に, 19s2011 も参照
- 20s2038:** HF 方程式を解く際に ϕ の値を新たに考える場合はどのような数値を用いれば良いのでしょうか。 **M:** 別に. 好きにすればいいのでは? // もちろん最終的な解に近い方が, SCF の繰返し計算の収束は早いだろう.
- 20s2039:** 計算が高次になればなるほど厳密解に近い値を得ることができるのでしょうか? **M:** 意味不明. “計算が高次” とは、具体的に何が大きいことか?
- 20s2040:** なぜオービタルの概念を放棄した試行関数でほぼ厳密なエネルギーの値を得ることができるのですか。計算を行った結果そうだったということ以外に理由は存在しますか。 **M:** 教科書 p.305 の例にある通り, 電子間距離 r_{12} をあらわに含むとよいそうなので, これが重要だということでしょう.
- 20s2041:** この間学んでいる近似的な解法について、我々に都合が良いような解のみを選択して計算しているが、別の解を選択した時に得られる現実とはかけ離れた値に本当に意味はないのだろうか。どこかで許される値の一つなのだろうか。 **M:** “我々に都合が良いような解のみを選択して” とは、具体的にどこのことか?
- 20s2042:** つじつまの合う場の方法で最初に $\phi(r)$ の形を仮定する際は、どのようにして、どれくらいの精度の値を仮定するのでしょうか。また、最初に仮定した $\phi(r)$ がどんな値でも最終的に目的のつじつまの合う $\phi'(r)$ は得られるのでしょうか。 **M:** 前半について、このよう (形態・手法) に仮定しなければいけない、などという制限などない. 好きにすればいいのでは? // 後半について, 20s2036 参照
- 20s2043:** オービタル概念をかけ離れてまで 1000 にも及ぶパラメータを使って、精度をあげる必要性はあるのか? **M:** 18s2003 参照

- 20s2044:** 今回授業で出たスレーター規則のように、構造物理化学の授業では無機化学で学んだ内容がよく出てくる気がするのですが、この二つは化学の分野の中でも特に深く関係しているのでしょうか。 **M:** 本気か? 量子化学は、化学の中でどのような位置を占めているのか? // 教科書 pp.406-409, 427-433 や参考書もよく読めばいいのでは?
- 20s2045:** ハートリーフォック法について、教科書には摂動論によって修正する方法がよく用いられるとありますが、わざわざ二つの方法を併用するのは何か利点があるからなのですか。 **M:** 本気か? どのような文脈でそういう取り扱いが出てきたか? // 国語力不足か?
- 20s2046:** ハートリーフォック法を解く際に最初に得られた $\phi(r)$ をそのままではなく手を少し付け加えて、また計算すると言っていました、どんなことをするのでしょうか。 **M:** 20s2005 参照
- 20s2047:** ハートリーフォック極限では試行関数に電子波動関数の積を設けて Φ を完全に一般化していましたが、先の計算でそのオービタル (電子波動関数) の考え方を捨てて計算していったのはなぜですか。 **M:** 教科書 p.305 の中ほど “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、ほとんど厳密なエネルギー値を得ることができる” との説明文を理解できないのか? // 18s2003 参照
- 20s2048:** 氏存 ☒ (eff) 壘 と意図的に添えているのはなぜですか? **M:** 言葉の意味が分からないのなら、辞書を見ればいいのでは?
- 20s2049:** 相関エネルギー = 110 kJ/mol の差を限りなく 0 に近づけるための補正方法はあるか。 **M:** 原理的には Full CI (?) あるいは 無限次の摂動 (?) (cf. 教科書 p.317)
- 20s2050:** つじつまの合う場の方法によるエネルギーで厳密解が一致しないのはなぜですか? **M:** 本気か? // SCF の繰返し計算で得られる答えは “厳密解” なのか? // 厳密解の定義は?
- 20s2051:** つじつまの合う場の方法は、どうして循環式の手順を繰り返すことで ϕ と ϕ' が近づくのか? **M:** 20s2036 参照
- 20s2052:** 2 電子波動関数を考える場合和ではなく積なのはなぜですか **M:** 20s2006 参照