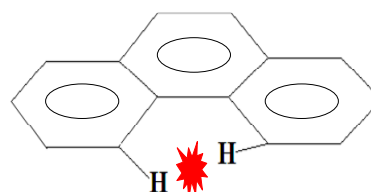


|          |      |
|----------|------|
| ディビジョン番号 | 1    |
| ディビジョン名  | 物理化学 |

|     |                      |
|-----|----------------------|
| 大項目 | 3. 凝縮系の物性と機能         |
| 中項目 | 3-3. 熱物性             |
| 小項目 | 3-3-4. 分子エネルギー測定の新展開 |

概要（200字以内）

分子エネルギーの精密測定は、化学結合の理解のために不可欠である。量子化学計算とは相補的な関係にあり、今日、特に分子の歪エネルギー、凝集エネルギー、重元素の結合エネルギーの決定において果たす役割は大きい。分子エネルギー測定で最も重要な燃焼熱測定のマクロ化が達成され、化学結合論的に興味ある物質の測定が進められている。しかし、現状では燃焼熱測定が将来に亘って継続発展される基盤は無く、消滅が危惧される。



$4.9 \pm 2.8 \text{ kJ/mol}$

現状と最前線

**計算化学への過信と化学結合に対する無知の蔓延** 量子化学計算プログラムパッケージの普及によって、その計算の内容を知らない者でも、分子エネルギーを最適化して、最安定な構造を予測できるようになった。また、分子エネルギーを実験的に決めても、それを例えば isodesmic 反応の量子化学計算と比較して、その一致があたかも実験の正しさを保証しているかのごとく書かれた論文も目立つようになってきた。大きな労力を費やしてまで、実験で分子のエネルギーを決定することはもはや不要になりつつあるような誤解が広まっているのではないだろうか。しかし、量子化学計算はどれだけ進歩しても所詮近似計算なのであり、現状では現実を再現するようにたくさんの経験的パラメータを取り込んで、もっともらしい結果を与えているに過ぎない。実際の化学変化では  $1 \text{ kJ/mol}$  程度の自由エネルギー変化が問題になるが、第1原理計算で  $\pm 1 \text{ kJ/mol}$  の信頼度を得ることは不可能である。さらに、蛋白質などの巨大分子では、計算を容易にするために、原理的にありえない相互作用まで経験的パラメータとして取り込んで、計算が実行されている。ところが、プログラムの利用者は、それらをリアルな相互作用だと思い込んでしまう。最近よく使われている有機化学のある有名な教科書では、エタンの trans 型の最安定構造は C-H 結合の電子対間反発によっていると説明している。ブラックボックス化した計算化学の普及と共に、およそ 40 年前にはありえなかったような化学結合に対する無知が逆に蔓延しつつあるのは、実に皮肉なことである。

