

# 物性化学 第11回

## 磁性

日常生活では、磁石を用いたさまざまな道具が使用されている。これら磁石は金属（合金）や金属の酸化物であるが、有機分子や金属錯体にも、磁力を持ったものが多数存在する。今回は、これら「磁力」の関係する現象および磁性分子に関して紹介する。

# 1. 電子のスピン，軌道運動と磁力

磁石や鉄は，磁力によって磁石にくっつく．

またあまり知られていないが，多くの金属も微妙に磁石に引き寄せられるし，大抵の有機物は磁石にわずかに反発する．

これら磁場（磁石等の作る場）に対する応答を「磁性」と呼び，電子の運動であるとか，電子のもつスピンという性質によって引き起こされる．

（細かく言えば陽子などの運動やスピンも磁性をもつが，その大きさは電子に比べ非常に小さいので通常は無視できる）

## 1. 電子の運動による磁性

電子などの電荷をもったものが運動すると、それだけで磁場を発生する（例：電磁石）。  
物質中では、この効果は主に

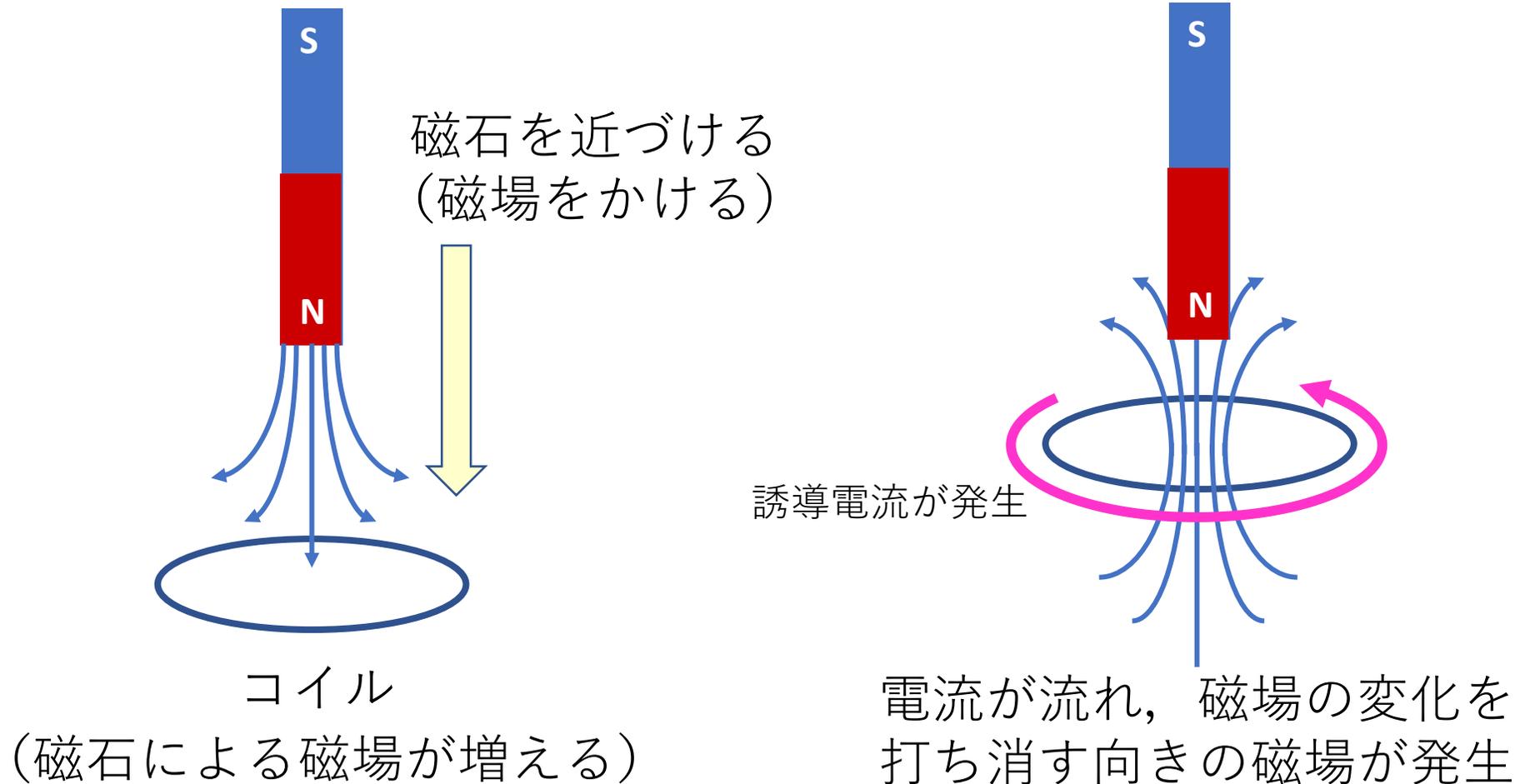
「内殻電子による反磁性」

というものに寄与し、磁場に反発する効果（反磁性）を引き起こす（ただし、かなり弱い）。

コイルに磁場変化を与えた場合の電磁誘導

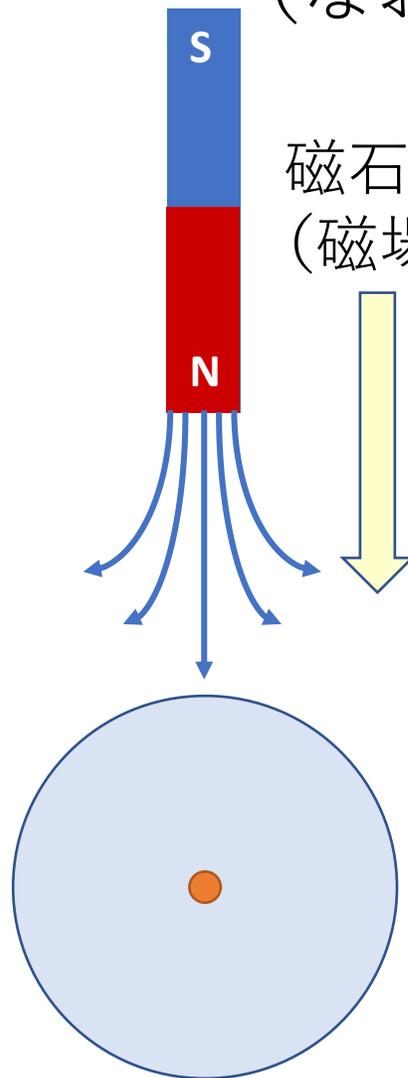
(自然は変化を嫌う：変化を打ち消す向きの磁場が発生)

※ただし，抵抗があるので電流は次第に消える。



# 内殻電子に磁場変化を与えた場合の電磁誘導

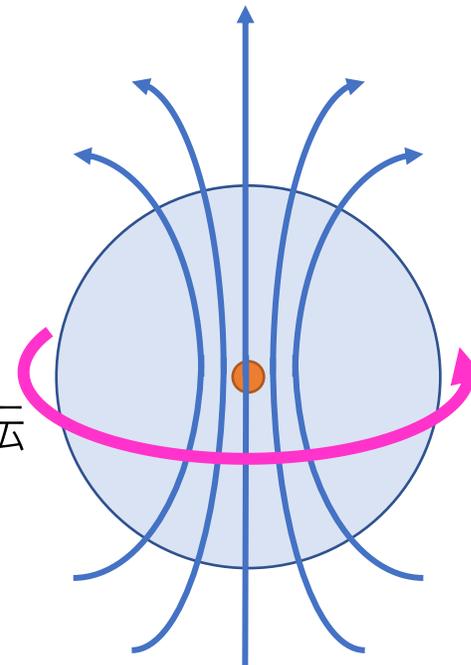
内核の電子軌道：結合しておらず，自由に回転できる  
(なお，電子密度分布は球対称)



磁石を近づける  
(磁場をかける)

内核の電子全体がわずかに回転して  
磁場を発生，外部磁場に反発

内殻電子が  
軌道ごと回転



内核電子による反磁性

この「内殻電子による反磁性」により，多くの物質は磁場に対し反発する．

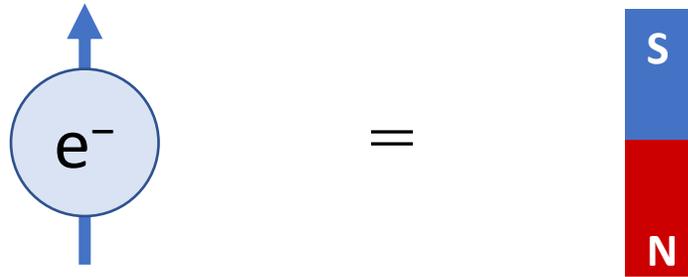


<https://www.ru.nl/hfml/research/levitation/diamagnetic-levitation/>  
にある <https://www.ru.nl/publish/pages/682806/frog.mpg>

例：カエルの超伝導磁石による磁気浮上  
(大抵の有機物は，非常に強い磁場に反発して浮く)

## 2. 電子のスピンによる磁性

内殻電子による反発は全物質が示すが，非常に弱い。  
通常，我々が「磁性」として認識するもの（磁石や，鉄などが磁石にくっつく性質．ただし電磁石は除く）は，全て電子の「スピン」という性質（自転に似た量子的な性質）によるものである．（内殻電子による反発より数桁強い磁力がある）



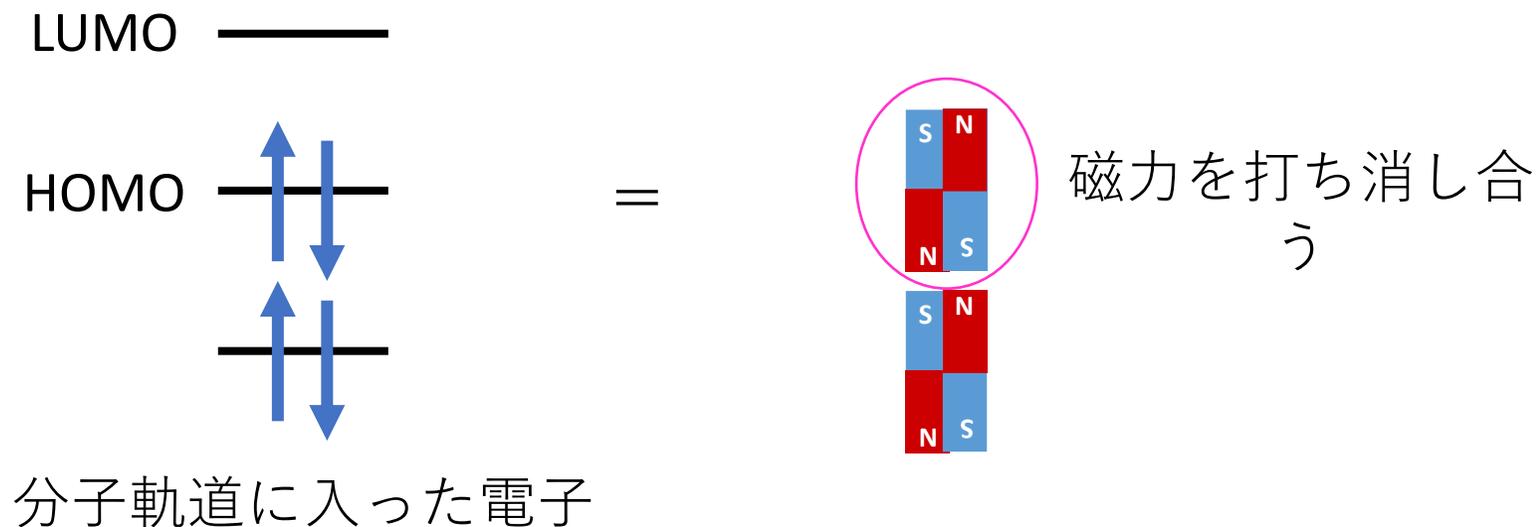
電子のスピン

小さな磁石

電子は小さな磁石として働くのだが，ほとんどの物質は電子を沢山含んでいるにもかかわらず磁力を持たない。

(弱い反磁性のみを示す)

これは，多くの物質，特に有機物では，逆向きのスピンをもつ2個ずつがペアとなって軌道に入り，互いの磁性を打ち消してしまっているためである。



磁力を持った分子（スピンの打ち消されていない分子）を作るには、何とかしてペアを作っていない電子を生み出さないとはいけない。

※希土類元素などでは、不対電子の軌道運動（原子核周りの回転運動）による磁性もかなり効いてきますが、ここではそれについては省略します。

## 2. 磁性分子

スピンの消えずに生き残っている分子を作るのは、主に以下の3つの方法がある。

1. 奇数電子にする（ペアにならない電子が絶対に出る）

ただし有機分子の多くは偶数個の電子をもつので、 $\pm 1$ 価のラジカルイオン状態を安定にしたり、電子の非局在化などにより奇数電子状態が安定になるように工夫する必要がある。

2. 遷移金属錯体を使う

d軌道の縮重（同じエネルギーに複数の軌道がある状態）が利用可能。さらに、内殻側にあるd電子は結合に関与しにくく、不対電子状態でも安定。

3. 対称性の高い分子を使用する

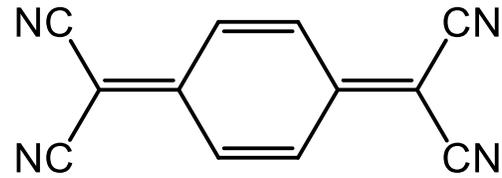
高い対称性  $\rightarrow$  同エネルギーの軌道が複数発生（例： $O_2$ など）。  
ただ有機物では結構難しいので、例は多くない（今回は省略）。

# 磁性分子を作る方法1：奇数電子の分子にする

大抵の有機物は偶数電子で非磁性

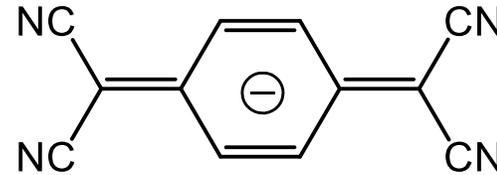
→ 1電子酸化したり還元したりすれば，奇数電子になる。

→ 奇数電子なら絶対にスピンの生き残ってくる。



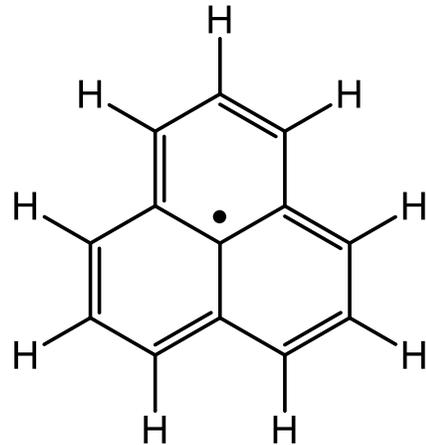
TCNQ

中性では非磁性



1電子還元により奇数電子系に  
(磁性アニオン)

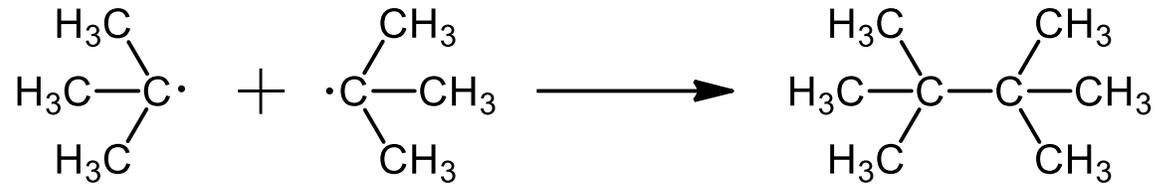
中性の分子でも，価電子の合計が奇数個なら必ずスピンをもつ



ただし，話はそう簡単ではない。

有機ラジカル → 不対電子は反応性が高く，すぐ別の分子と反応し，ラジカルではなくなってしまう（＝磁性を失う）。

例：ラジカル同士の衝突による結合生成

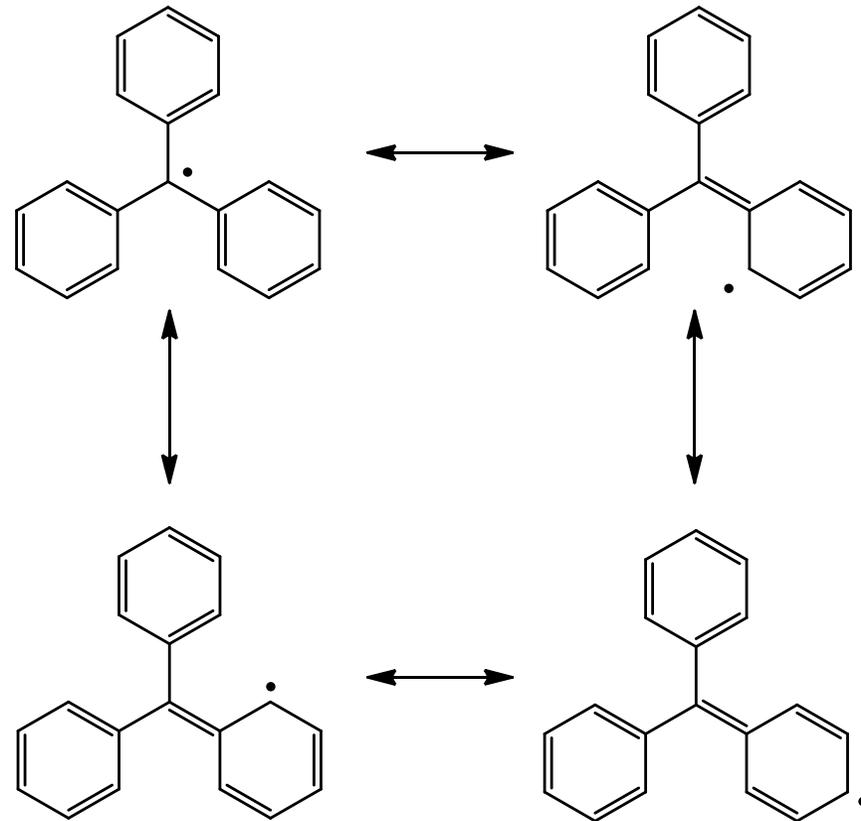


よって，有機物で磁性分子を作ろうと思ったら，何らかの方法でラジカルを安定化しなくてははいけない。

ラジカルを安定化する方法その1：広く共鳴させる（非局在化）

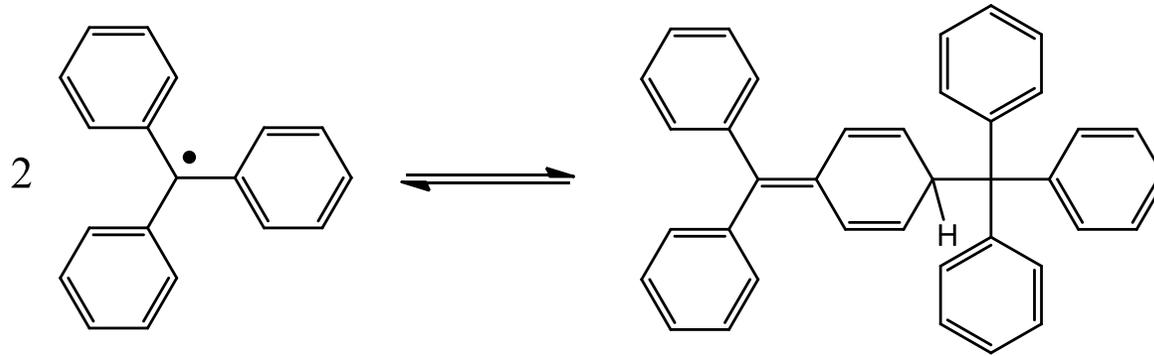
ラジカル電子が広い範囲に非局在化すると，比較的安定になる。

例：比較的安定なラジカル，トリフェニルメチルラジカル



※残り二つのベンゼン環上にも同じように非局在化する

この共鳴効果により，トリフェニルメタンラジカルは比較的安定。  
(平衡反応により，重合したものの一部がラジカルに解離)

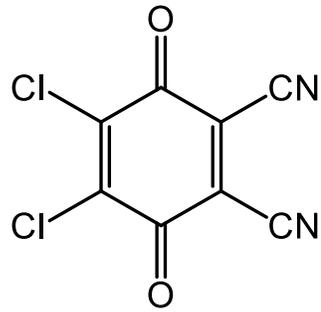


- 多くの $\pi$ 系と繋がっている有機ラジカルは，比較的安定になる。
- 非共有電子対をもつヘテロ原子（N，O，Sなど）を組み込むと，それら非共有電子対との間での共鳴が生じ，安定性が増す。

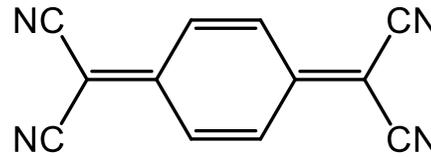


どうやってイオンの状態を安定化させるか？

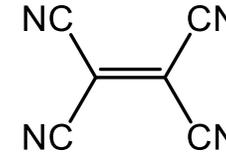
- 強い電子吸引基を付ける → 電子が増えた状態が安定化  
(-Clなどのハロゲンや-CNを付けるとアニオンが安定に)



DDQ

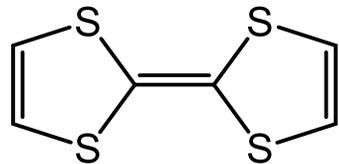


TCNQ

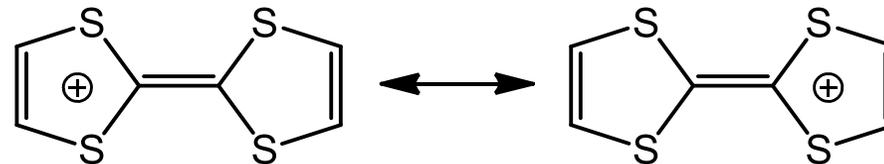


TCNE

- 電子が減った状態で、 $6\pi$ 電子系になり芳香族安定化が働く  
(共役系は、 $\pi$ 電子が $4n+2$ 個の時に一段と安定)



TTF:片側で $7\pi$

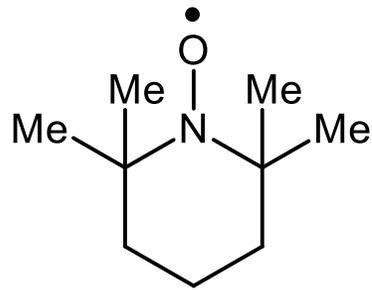


$6\pi$ で安定化, さらに共鳴

など, イオン状態を安定化するとラジカルが得られやすい

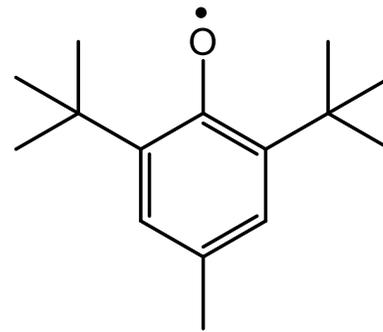
## ラジカルを安定化する方法その3：立体障害

反応しやすいラジカル部位を嵩高い置換基で隠してしまえば、不安定な部分が攻撃されないため安定になる。

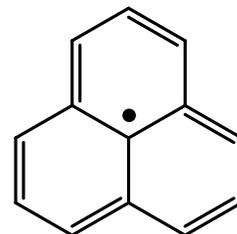


TEMPO

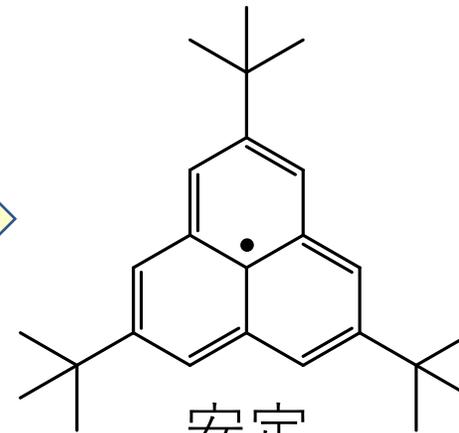
※立体障害以外の効果も効いている。



BHTラジカル  
(比較的安定)



不安定

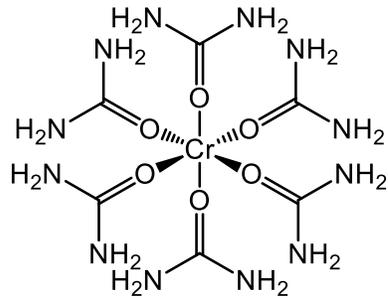


安定

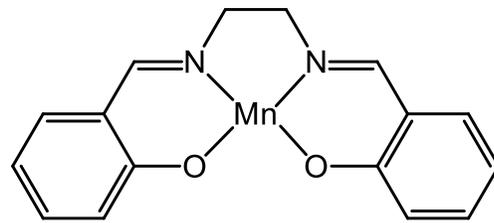
## 磁性分子を作る方法2：遷移金属錯体を使う

遷移金属イオン：結合にそれほど関与しないd軌道を5つもつ  
→ 共有結合を（基本的には）作らないので，不対電子が存在しても安定でいられる。

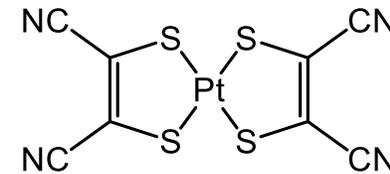
∴遷移金属イオンにさまざまな配位子をくっつけた「錯体」には，磁性を持つものが非常に多い（磁性錯体）



$[\text{Cr(III)(urea)}_6]^{3+}$   
電子3つ分のスピ



$[\text{Mn(III)salen}]^+$   
電子4つ分のスピ



$[\text{Pt(mnt)}_2]^-$   
電子1つ分のスピ

### 3. スピン間の相互作用と磁性体

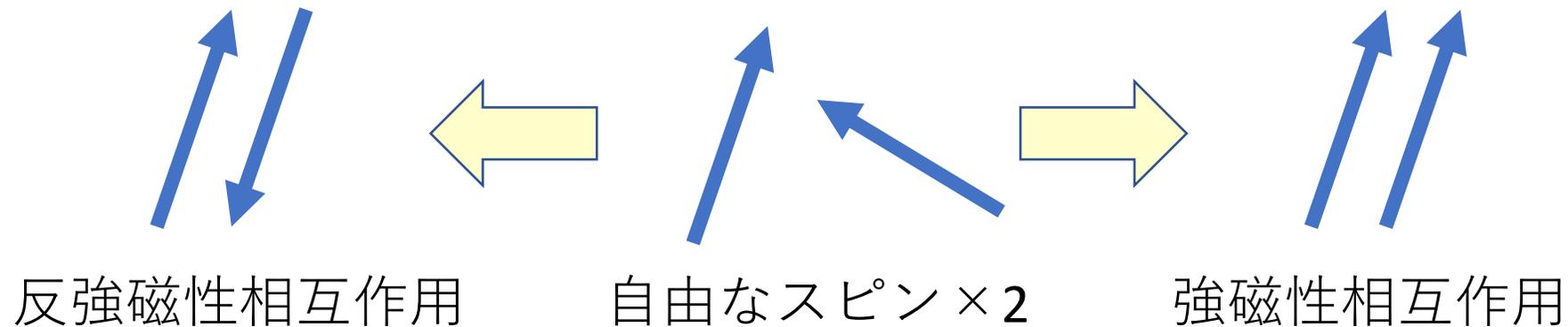
ここで少しだけ分子の磁性から離れて，スピン同士が相互作用する事で生まれる現象を紹介しよう．

近くにあるスピン同士には，互いの向きをそろえようとする相互作用が働く事が多い。

ここではそのメカニズムには踏み込まないが，相互作用の種類としては主に

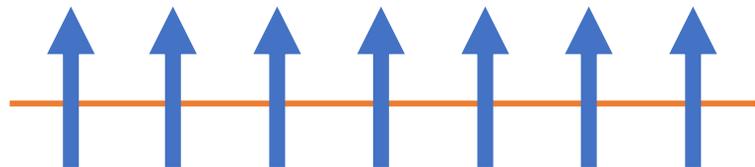
- ・ スピンを同じ向きに揃えようとする「強磁性相互作用」
- ・ スピンを逆向きに揃えようとする「反強磁性相互作用」  
(こちらの方が起こりやすい)

が存在する (他の相互作用もあるが，大部分はこの2つ) 。



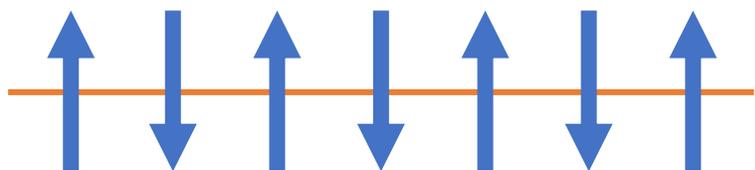
この相互作用により、

- 全てのスピンの向きが同じ向きに → 強磁性



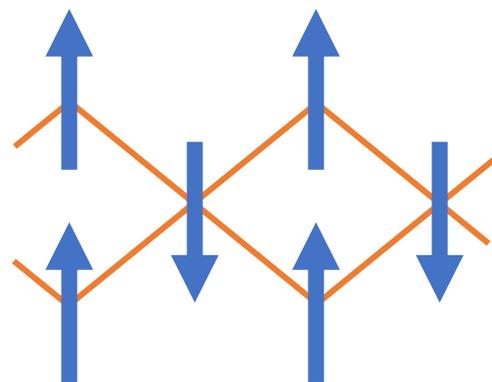
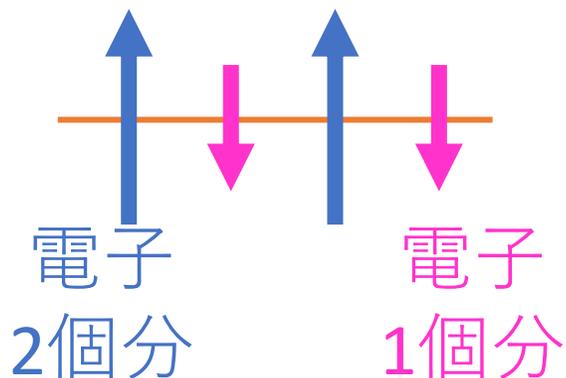
スピンの磁力が強め合う  
いわゆる「磁石」になる

- 全てのスピンの向きが互い違いで打ち消しあう → 反強磁性



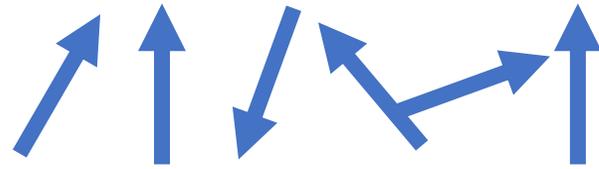
スピンの磁力が打ち消される  
磁性は（ほぼ）消失

- 大ききの違うスピンの向きが互い違いに存在（打ち消せない）、  
または ↑と↓の電子の数が違う → フェリ磁性

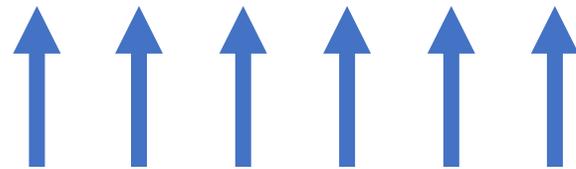


いわゆる「磁石」

しかし、相互作用があれば即座にこれらの磁性体になるわけでは無い。相互作用が、熱による擾乱（熱エネルギーがスピンの向きをランダムにしようとする効果）よりも強くなったときはじめて、スピン配列が固定される。



高温：熱でスピランダムに回転



低温：相互作用により整列

このように、相互作用が熱に勝ち、スピラン整列する温度を「（磁気）転移温度」と呼ぶ。

従って、身の回りで「磁石」として利用出来る物質は、

- ・ 強磁性体やフェリ磁性体
- ・ 転移温度が室温以上  
(=相互作用が非常に強い)

というような物質になる。

(鉄などの磁性は、伝導電子が関係する少し違う原因から生じるのであるが、ここでは省略)

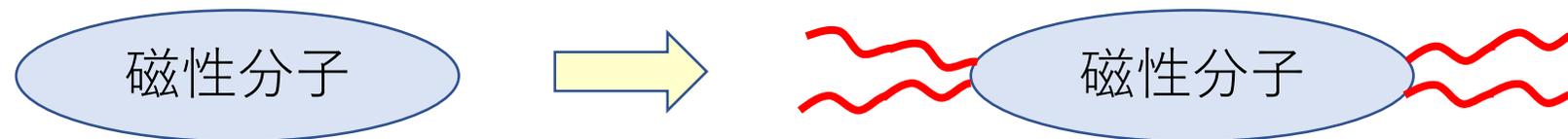
## 4. 分子性磁性体と無機磁性体

では、有機物や錯体といった「分子」からなる磁性体は、身の回りにはある磁性体（金属や金属の酸化物）と比べてどのような違いがあるのだろうか？

## 分子性磁性体の長所1：分子 & 磁性の設計が出来る

有機分子は，有機合成によりさまざまなバリエーションを作る事が出来る．これにより，分子自体の磁気的な性質や，その積み重なりかたを調節する事が可能であり，その結果として物質全体の磁性が変化する．

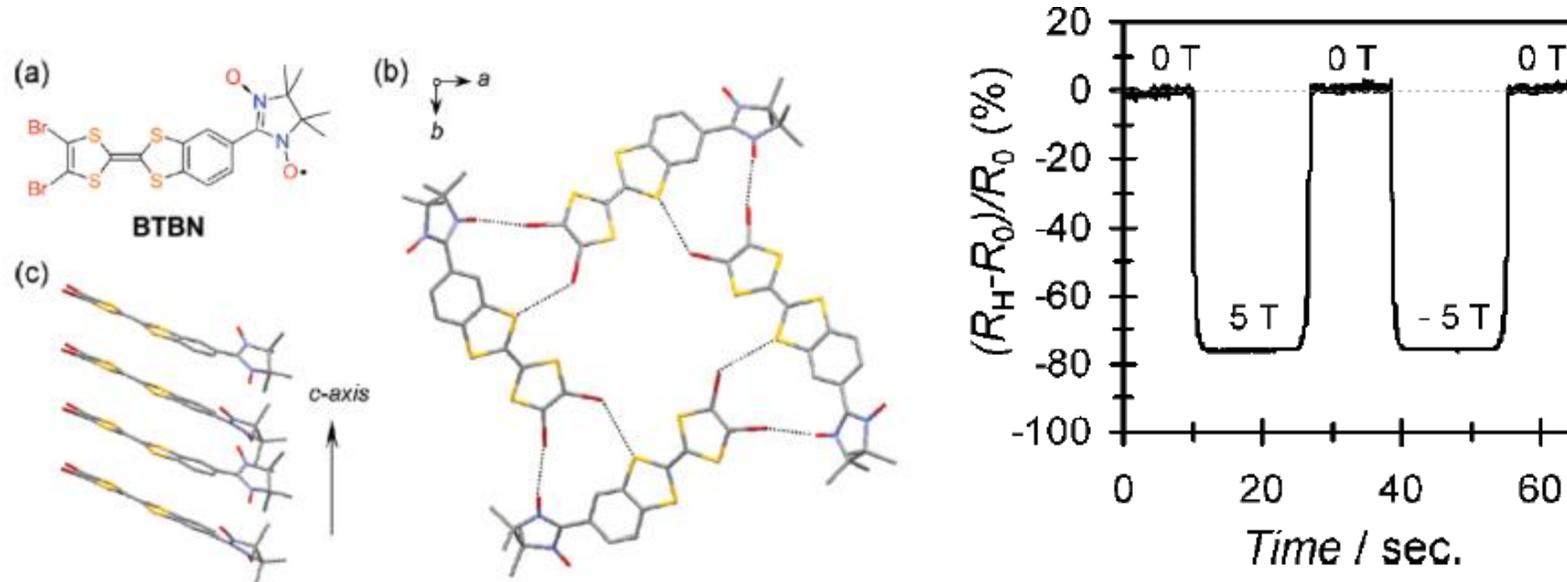
つまり，分子性磁性体は「磁性を分子設計により制御できる」物質である．



特定の位置に邪魔な置換基をつけ，相互作用出来る位置を制限する，等．

## 分子性磁性体の長所2：さまざまな機能を組み込める

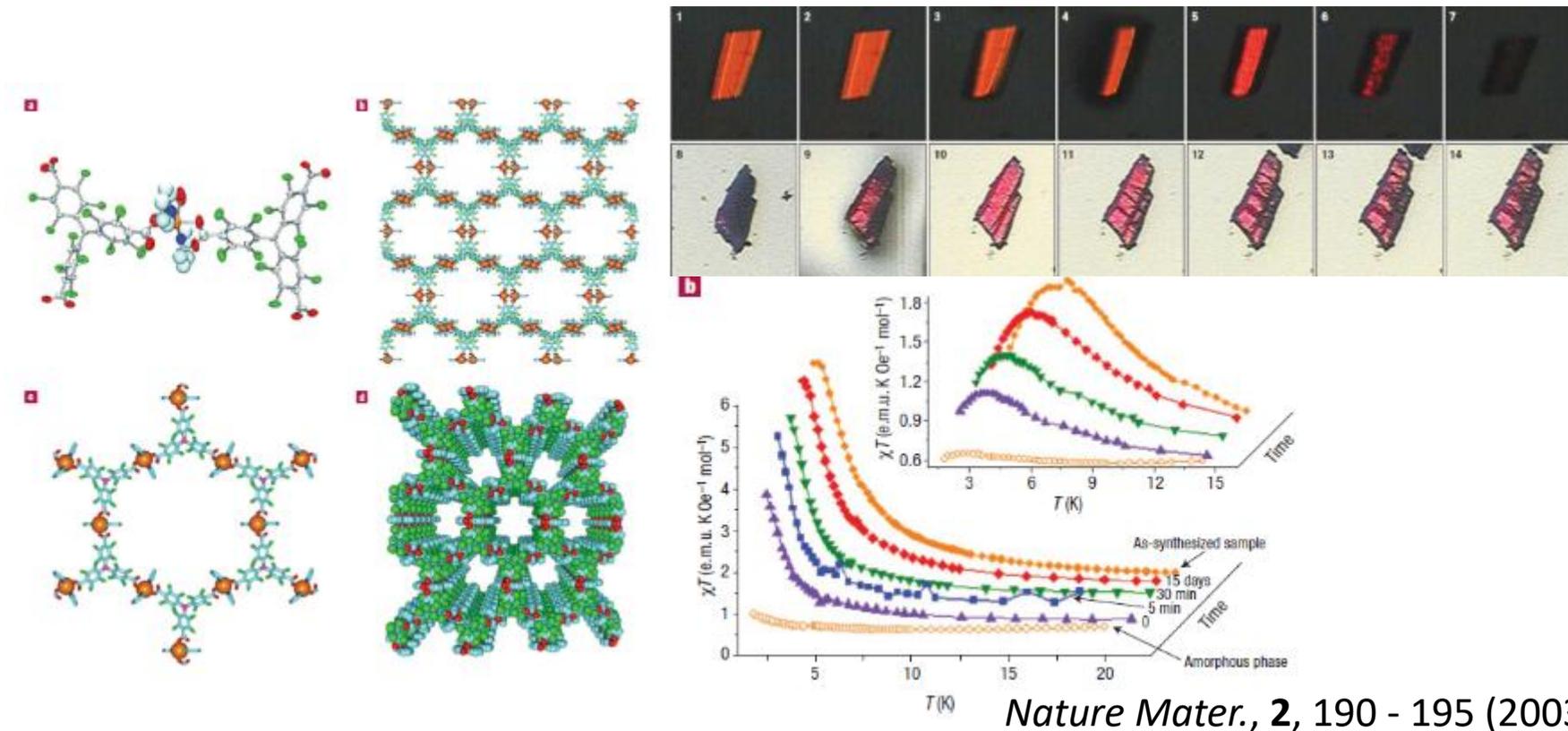
光応答性の置換基，特定化学種への配位能をもつ置換基，導電性の置換基など，さまざまな機能を持つ置換基を組み込む事で，光により磁性がコントロールできたり，特定のイオンが存在すると磁性を発する化学センサー，磁場で抵抗が大きく変わる伝導体など，複合物性を持つ系が構築できる。



# 分子性磁性体の長所3：「柔らかい」磁性体

例えばアルキル基の結合は回転できるし，錯体の配位結合も結合角を変化させる事が出来る。

また結合で全体が繋がっている無機系磁石と異なり，「分子の集合体」である分子性磁性体は，分子の重なりをずらす事も可能であるため，フレキシブルに構造が変わる磁性体が構築できる。



## 分子性磁性体の長所4：低次元磁性体

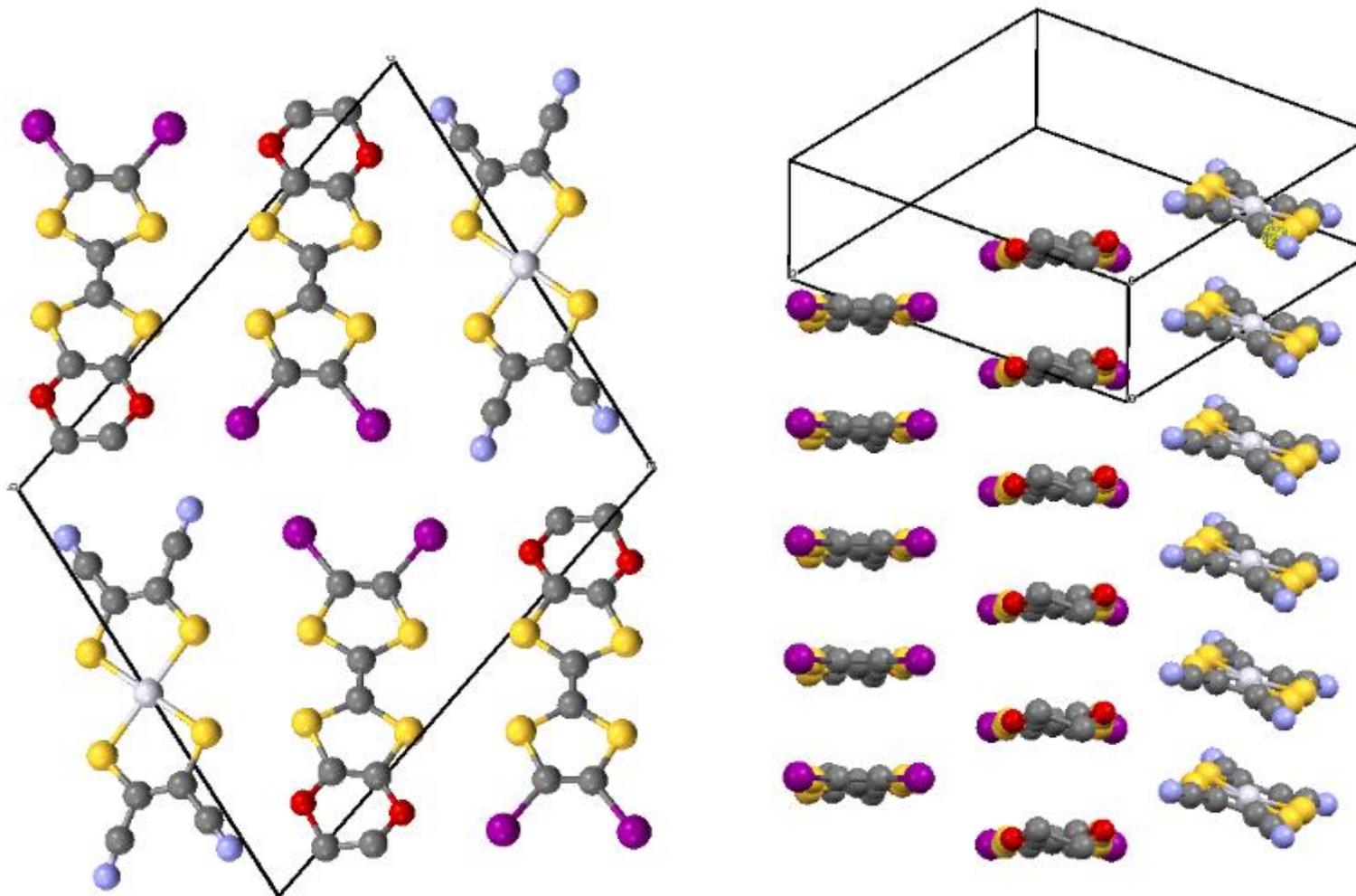
通常は無機磁性体の多くは、その結合が三次元的に伸び、全ての方向でスピン同士が相互作用している。

一方、分子は非常に異方的な構造をしているため、相互作用出来る方向（相互作用の強い方向）が非常に限られている。

このため、分子性磁性体では（相互作用的に見ると）擬1次元や擬2次元といった、低次元の磁性体が容易に得られる。

これら低次元の磁性体では、通常の3次元の磁性体では現れない奇妙な現象が起こる事が知られており、物性物理の研究対象としてさまざまな研究が行われている。

例：(DIEDO)<sub>2</sub>[Pt(mnt)<sub>2</sub>]（相互作用的にはほぼ1次元）



$\pi$ 軌道を重ねる方向の相互作用だけ非常に強く、あとは弱い

分子性磁性体の弱点：相互作用が非常に弱い

多くの無機磁性体：原子1~2個となりに次のスピンのいる

→ スピン同士が非常に近く，相互作用が強い

（熱エネルギー換算で，100~数百 K相当）

→ 室温でもスピン配列が固まる

多くの分子性磁性体：

スピンはラジカル部位や遷移金属イオン上に存在

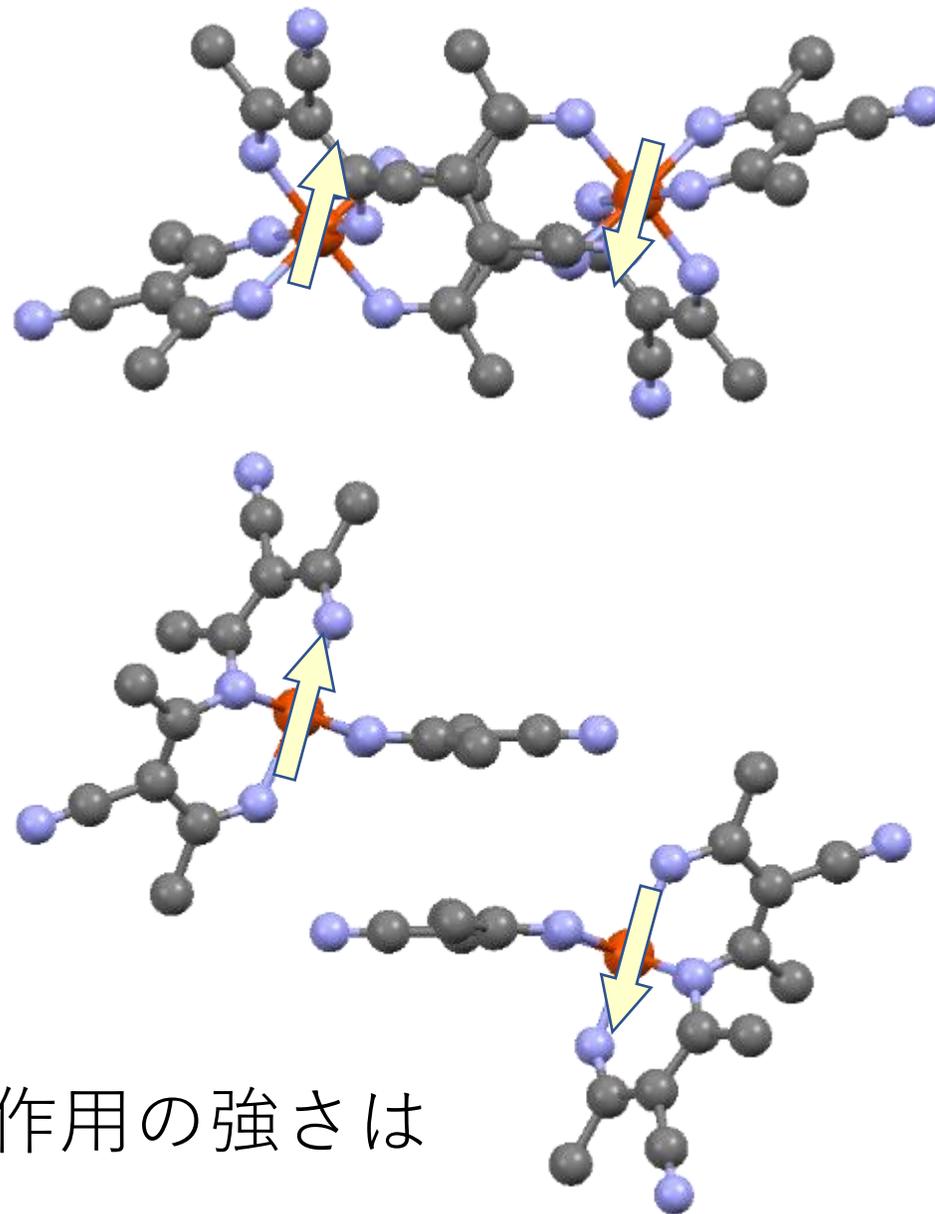
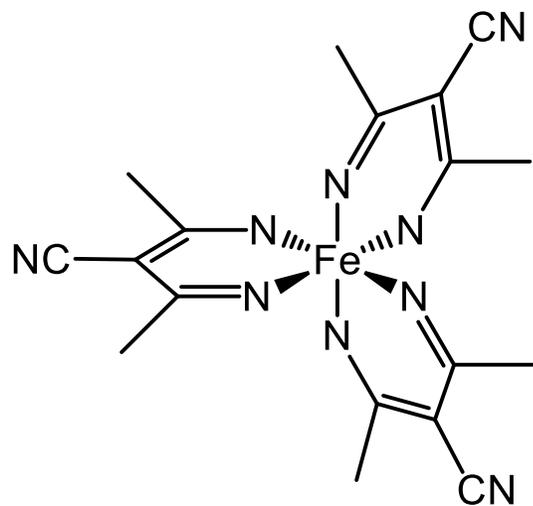
→ 隣のスピンとの間に，余計な部分が挟まる（邪魔）

→ スピン間が遠く，相互作用が非常に弱い

（熱換算で数~10 K程度が多い）

→ ほとんどの場合転移温度が極低温

例：昔作った物質



スピン間が遠く，相互作用の強さは  
わずか  $2J/k_B = -7.5 \text{ K}$

このため、

「いかにしてスピン間の相互作用を強くするか？」

は、分子性磁性体の研究において重要なテーマの一つとなっている。

実際、室温で強磁性を示すような物質（磁石になる物質）は、数個しか存在しない。

この相互作用の弱さを克服しない限り、分子性磁性体を磁気素子やスピントロニクス的な素子として利用する事はほぼ不可能である。

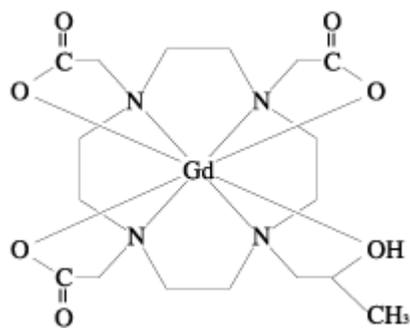
（複合物性や低次元物性など、物性物理の研究対象としては面白いのだが）

## 5. 磁性分子の応用

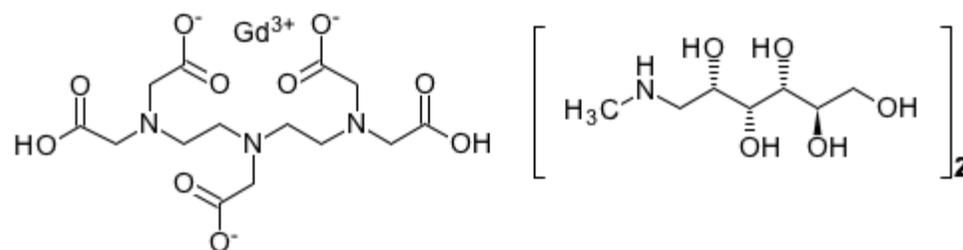
最後に、「磁性分子の応用例」の一つを紹介しよう。

## 『MRIにおける，Gd系造影剤』

- MRI：NMRと似た原理で，体内のH（主に水）の分布がわかる
- Gd：f電子をもつ． $Gd^{3+}$ だと電子7個分もの大きなスピン
- 造影剤：見やすいように強いコントラストを付ける薬剤。  
（原理・役割は違うが，X線診断時の硫酸バリウムも造影剤）



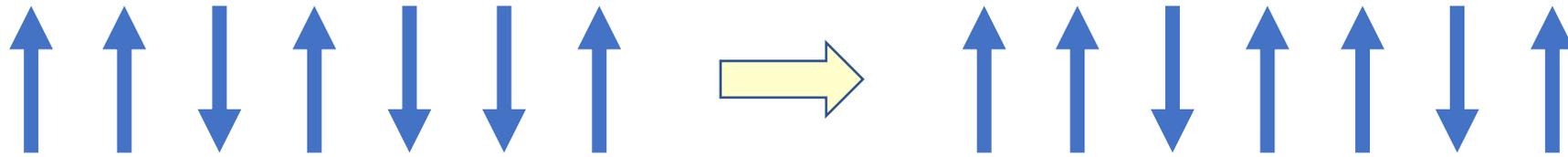
ガドテリドール



ガドペンテト酸メグルミン

## そもそものMRIの原理から紹介

水素の原子核（プロトン）は電子と同じくスピンをもつ  
磁場をかけると，ある方向にちょっと揃う



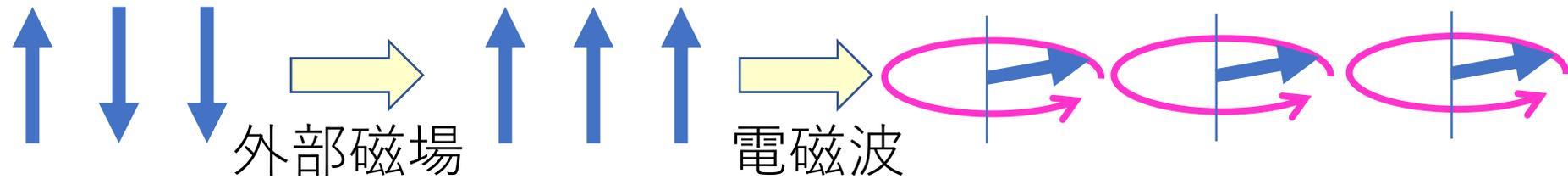
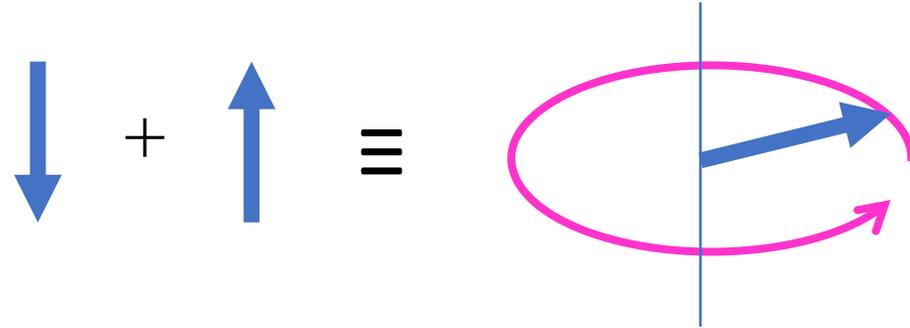
磁場ゼロ：上下ランダム

強磁場：上向きが増える

ここで，上下向きのエネルギー差に等しいエネルギーの電磁波を当てると，スピンのひっくり返る。

短時間だけ照射すると（ $90^\circ$  パルス），ひっくり返る途中の状態  
= 上下の向きが量子論的に混ざったような状態が実現

上下が混ざった状態 → 横を向いて回転している状態に等しい



この「スピンの倒れた状態」は次第にもとの「スピンの上下どちらか決まった向きの状態」へと戻っていく（縦緩和）。  
この「戻っていくとき」にスピンの信号を発し、それを観測して計算する事で、もともとのプロトンの分布が算出できる。

ところがプロトンの磁力は非常に弱く，超伝導磁石を使ってもごく一部のスピンしか整列してくれない。

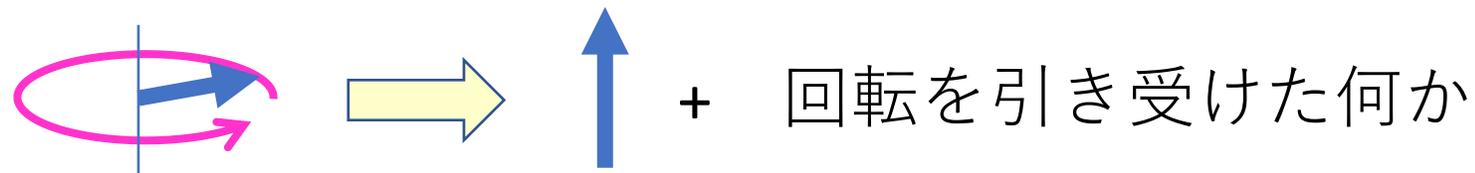
→ 得られる信号が非常に弱く，ノイズが多い

「スピンの緩和が速くなれば，短時間にまとめて信号が出てくるから，ノイズよりも十分強い信号になる」

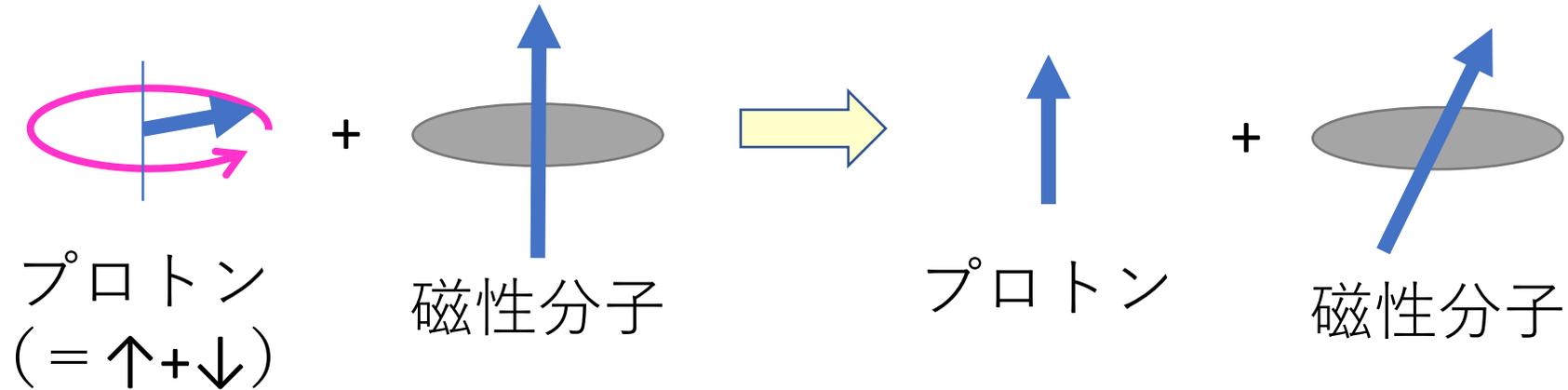
どうすればスピンの向きが反転しやすくなるのか？

→ 磁性分子を近くに置くと良い

スピンの向きが変わるときは，何かがその回転力（角運動量）を引き受けなくてはならない。



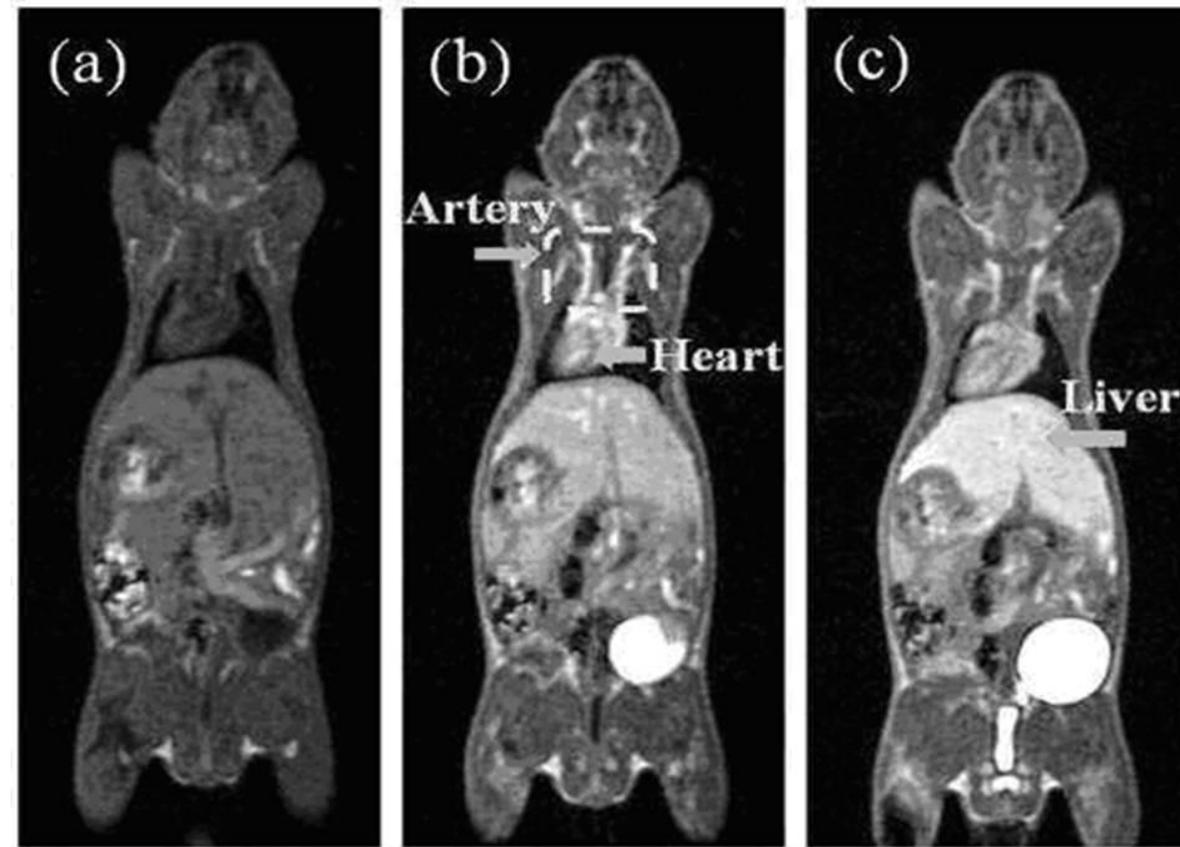
磁性分子は，自分のスピンの向きを変える事で角運動量を引き受け，相手のスピンの反転を助ける事ができる。



従って，血液中などに大きなスピンをもつ分子を入れておけば，周囲でのプロトンのスピンの緩和が速くなり，放出する信号が大きくなる = MRIではっきりと見える。

大きなスピンをもつ分子としては，f電子系錯体が最適。

例えば，Ga系造影剤を入れる事で，これだけはっきりと見えるようになる。



処置前

処置後5分

処置後60分

Artery: 動脈  
Heart: 心臓  
Liver: 肝臓

さらに、磁性錯体に置換基として

- ・ 癌細胞に結合しやすい置換基
- ・ 炎症を起こしている細胞にくっつきやすい置換基
- ・ 特定の細菌などにくっつきやすい置換基

などを導入する事で、特定の疾患に関係した部分のみを強調して表示できる造影剤が開発されつつあり、今後の利用が期待されている。