

1) ナノスケール環状分子磁性体のスピン・ダイナミクス

Cr₈, Fe₁₀, Fe₈, Fe₆等は、偶数個の遷移金属イオンがほぼ平面内リング状に配列して、隣接イオン・スピン間に強い反強磁性相互作用がはたらく、基底状態非磁性単分子磁石で、その高い対称性、到達可能な磁場中でのレベル交差、有限温度Debyeフォノンを介した磁気緩和等、多くの話題を集めている。そうした中、単結晶[Cr₈F₈(piv)₁₆]の磁場中プロトンNMR観測が行われ、17T=第2レベル交差超までの緩和率1/T₁データが報告された。レベル交差の度に緩和率は劇的に上昇するが、その共鳴ピークの詳細には、量子力学的状態交差の情報が隠れている。第1状態交差磁場では通常よく見られる単一ピークが観測されるが、第2状態交差磁場付近では、このピークは2つに割れる。この分裂はこれまで謎であった。Feリングに比べCrリングでは、状態反発は弱く、純粋に近いレベル交差がこれまでの定説である。そのため、第2ピークの分裂起源としてまず、双晶が疑われた。山本はまず、それでは高磁場ピークの分裂には至らないことを証明した。さらに、分子内相互作用は精密な微視的ハミルトニアンをLanczos厳密対角化し、分子間相互作用は平均場で取り入れるという手法で、実験観測の根底にある物理シナリオを解明した。分子内の弱い交替Dzyaloshinsky-Moriya(DM)相互作用+分子間の弱い反強磁性相互作用の協力による産物であることを発見した。

2) ポリアセンの光誘起構造相転移

ポリアセンには、2種類のKekulé型構造異性状態が存在する。2重結合の位置関係から、しばしばシス型/トランス型のPeierls歪み状態と称する。このシス型/トランス型構造異性体のエネルギーはほぼ縮退している。エネルギー分散関係も酷似しており、“energetics”の観点からこれらを差別化することは困難である。光という『顕微鏡』を使えば、この2つのエネルギー的に縮退した状態は明瞭に区別できることを示した。縮重合軸に平行に入射する光は、シス型/トランス型基底状態で異なる光学伝導度スペクトルを呈する。縮退基底状態は“optics”により識別できる。2つの構造異性体は光学異性を示すわけである。このような動機・背景のもと、まず詳細な基底状態相図を描き、現実的なクーロン相互作用、電子-格子相互作用のもとで、オリゴアセンがPeierls基底状態を取る可能性が高いことを示唆した。次いで、この縮退基底状態間で光誘起相転移は可能か—optical observationからoptical manipulationへ—を、Schrödinger方程式を直接数値積分することにより調べた。縮退基底状態間の光誘起相転移は可能であるが、トランス型からシス型への一方通行の様相を呈する。シス型は紫外領域、トランス型は青緑領域に強い光吸収特性を持っており、この『一方通行』特性は、ポリアセンのフォトクロミック・デバイスへの応用に道を開き得る。

3) 四方逆プリズム型モリブデン錯化合物に発現する多彩な磁性と光誘起磁化

シアノ架橋銅モリブデン化合物Cu₂[Mo(CN)₈]の光誘起磁性に対する理論研究を進行させた。この物質では、波長の違う可視光を照射することにより、オン・オフ可逆の光誘起磁性体であることが知られているが、その磁化増幅・減衰機構について、一切の物理的・微視的解釈は得られていなかった。この解明に向け我々は、配位子場理論に基づき、四方逆プリズム型8配位モリブデン錯イオン、及び銅イオンのI4/m結晶構造内での有効軌道を見極め、3次元有効ハミルトニアンを構築した。我々はまず、群論に基づく対称性に関する詳細な議論と数値計算により、基底状態において、常磁性状態、強磁性秩序状態及び2種類

の反強磁性秩序状態が強く競合していることを明らかにした。その後、時間依存 Schrödinger 方程式を経路積分的に解き、常磁性状態への光照射効果を解析した。電子励起の質的な変化を経た2段階の光吸収が起こり、その2段階目で磁化が誘起されることを明らかにした。その間モリブデン・イオンから銅イオンへの電荷移動が起こっており、これは実験から提案された磁化発生に対する現象論を支持するものである。今後は磁化減退現象も含め、物質に沿った議論を展開して行く。

4) コバルト酸化物における光誘起スピン状態 転移

表題物質では結晶場とHund結合の競合により、コバルト上の電子配置が、低温において $(t_{2g})^6(eg)^0$ の低スピン状態(非磁性状態)を取り、高温において $(t_{2g})^4(eg)^2$ の高スピン状態(磁性状態)を取ることが知られている。近年、レーザー照射による磁気転移が報告されており、電荷・スピン状態自由度・格子の光誘起複合ダイナミクスが注目されている。我々は、拡張Hubbard模型に基づき、厳密対角化法・時間依存Hartree-Fock法を用いて、低スピン絶縁状態への光照射効果を解析した。光照射によって形成された電子と正孔が対消滅する際に高スピン・低スピン対が発生し、高スピン・サイトと正孔サイト間に引力相互作用が働くことで、光誘起磁気モーメントが安定化することを発見した。またこの結合状態は、ギャップ内吸収として光学応答に現れることも明らかにし、実際の超高速光応答実験もこれを支持している。