

1) 環状単分子磁性体の磁場誘起レベル交差現象

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) 単素及び複素多核芳香環化合物の光誘起相転移

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Mo錯化合物の光磁性

シアノ架橋銅モリブデン化合物Cu₂[Mo(CN)₈]は、光照射によって磁性を可逆的に制御できる物質として知られている。しかし、その磁化増幅・減衰機構について、物理的・微視的解釈は得られていなかった。まず我々は、配位子場理論に基づき、四方逆プリズム型八配位モリブデン錯イオン、及び銅イオンのI 4/m結晶構造内での有効軌道を見極め、モデル・ハミルトニアンを構築した。さらに、実時間シミュレーションにより光照射効果を解析した。光照射により磁化が発現する際、バンド構造の質的な変化を伴う電子励起が生じていることが分かった。また、時間依存光学伝導度の計算により、この光誘起強磁性状態

が遍歴性を有していることも明らかにした。磁化発現後の更なる長波長光励起の際は、誘導放出が生じ、これにより磁化が減退して行く様子を確認した。磁化が消失した最終定常状態のバンド構造を調べると、光照射前の非磁性状態のそれとはまったく異なっており、誘起磁化の減退が磁化発現の単純な逆過程ではないことを示唆している。群論的議論から、平衡状態において、初期状態として想定した非磁性状態（非磁性状態I）と、それとは異なる非磁性状態（非磁性状態II）が存在し得ることが分かっていた。非磁性状態IIは現実的な相互作用領域では安定化しないため、実現不可とされていたが、最終定常状態がこの非磁性状態Iと酷似していることが明らかになった。このように、本物質では、平衡状態では実現しない電子相が、光励起状態つまり非平衡状態として実現することを突き止めた。さらに我々は、時間依存Hartree-Fock法を有限温度領域へ拡張し、光誘起磁気転移の温度依存性を調べた。有限温度の場合でも磁気転移は生じるが、温度の上昇とともに光誘起磁化量が減少して行く様子が明らかになった

4) 修正スピン波理論のフラストレーション系への展開

我々は修正スピン波理論を磁気フラストレーション系へ適応することを目指し、その第一歩として三角格子反強磁性体に焦点を当てた。フラストレーション系をスピン波で記述するとマグノン奇数次項が表れる。これは、古典基底状態が120度構造のようなヘリカルなスピン配位を持つことに起因している。まず我々は従来の修正条件（副格子磁化 = 0）を適応し解析を行ったが、以下の2つの問題点を発見した。①低温におけるユニフォーム帯磁率の発散（強磁性的振る舞い）②自己相関に関する局所x-y対称性の破れ 特に①は定性的に誤った描像であり、上述したマグノン奇数次項によりユニフォーム磁化とハミルトニアンが非可換になることに起因している。そこでこれを回避するために、副格子磁化 = 0の制限を有限値に拡張し（副格子磁化 = δ ）、その値(δ)を磁化揺らぎが最小になるように決定した。さらに、局所x-y対称性を回復するようにマグノン数に制限を設けた。この2つの新たな修正条件を用いることで帯磁率の低温発散を回避し、定性的な改良に成功した。我々はさらに、マグノン間相互作用を摂動的に考慮し、定量性の改善を試みた。動的構造因子の計算から、相互作用が励起スペクトルのバンド幅を大きく抑制することを見出した。このマグノン多体散乱の効果は比熱の温度依存性に対しても重要である。線形修正スピン波近似の場合、比熱は低温($kBT/J \sim 0.5$)でブロードなピークを示すが、相互作用を考慮すると、ピーク位置は低温側へシフトし、また鋭いピーク構造になることが分かった。これは、有限温度ランチョス法による比熱の振る舞いとよく一致している。今回見出した修正条件が他のフラストレーション系にも適応可能か、早急に調べてゆく。

5) 磁気Raman散乱理論—光誘起交換相互作用の観測—

反強磁性体に光を照射すると、マグノン対の励起を伴い光が散乱される。この磁気Raman散乱は、マグノン対の状態密度や束縛エネルギーに関しての情報を有しており、非弾性中性子散乱とともに、磁気構造決定の有力な観測手段として知られている。我々は反強磁性スピン・チューブにおいて、その磁気Raman散乱スペクトルを、修正スピン波理論により解析した。本物質は4本のスピン鎖から成っており、その点群対称性はD4hで表される。RamanスペクトルはLoudon-Fleury型Raman演算子の時間相関関数として定義される。この演算子には交換相互作用の空間的異方性(鎖内交換相互作用 $J_{||}$ と鎖間交換相互作用 J_{\perp})に加え、結晶構造(鎖内格子定数 $a_{||}$ と鎖間格子定数 a_{\perp})の情報も含まれている。A1gモード・スペクトルとB1gモード・スペクトルは双方とも交換相互作用比に対して敏感であり、 $J_{||}/J_{\perp}$ の増大とともにシングル・ピーク構造からダブル・ピーク構造へ変化することが分かった。また格子定数比 $a_{||}/a_{\perp}$ の増大に対して、B1gモード・スペクトルはほぼ一定形状である一方、A1gモード・スペクトルはその強度が単調に増大してゆく。このよう

に、磁気Raman散乱スペクトルの形状からは磁気相互作用の異方性が、A_{1g}モードとB_{1g}モードの強度比からは結晶構造が分かる。