

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

シアノ架橋銅モリブデン化合物Cu₂[Mo(CN)₈]の光誘起磁性について、新規の理論研究を開始した。この物質は東大理・大越教授・錯体化学研究室の手になるものであり、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。しかし、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おらず、トライ・アンド・エラーの物質合成研究が先行するのみである。これまで1次元玩具模型によるモデル計算を試みたが、光誘起磁化を定性的に確認できた一方、誘起磁化量や双方向スイッチングなどより定量的かつ深化した理論構築には、限界が見えていた。

そこでまず、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。次いで群論を用いて、可能な基底状態磁気秩序を精査した。今後、精巧な相図を描き、光吸収スペクトル、光誘起磁化ダイナミクスの計算に進んでゆく。

4) 電荷・スピン結合系に観る特異な光誘起ダイナミクス

超巨大磁気抵抗効果で知られるペロブスカイト型 Mn 酸化物では、近年光照射による反強磁性絶縁相 \Rightarrow 強磁性金属相転移が報告されている。正孔注入によっても同様の相転移が起こるため、正孔注入と光キャリア注入のアナロジーから、2重交換相互作用による強磁性金属状態の安定化として上記光誘起相転移は理解されていた。しかし我々は、拡張2重交換模型において Lanczos 法に基づいた実時間シミュレーションを行い、高密度光照射によりサブ・ピコ秒時間内で反強磁性絶縁相がより強固になることを明らかにした。弱励起時には、電子・正孔対はエネルギー・ギャップの両端に形成されるため、化学的正孔注入時と同様に強磁性金属状態が誘起される。しかし、強励起においては、価電子バンドの底付近により多くの正孔が注入される。これにより、バンド幅が狭まる効果が発生し、系は過渡的に電気伝導性がより減少する。