

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]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。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。これに基づき、基底状態相図の精査を行い、常磁性と強磁性の競合を明らかにした。さらに、時間依存Schrödinger方程式を経路積分的に解くこと

で、常磁性状態への光照射効果を解析した。その結果、光照射による磁化の発現および減退を再現することができた。磁化発現時では電子励起の質的な変化を経た2段階の光吸収が起こる一方、磁化減退時には光放出が起こることを確認した。また、時間分解一粒子スペクトル関数を計算し、バンド構造の変化を追跡した。光照射前の非磁化状態と光誘起強磁性状態を経た非磁化状態では、それらのバンド構造が質的に異なっていることが明らかとなった。これは、多段光照射による誘起磁化の減退が、磁化発現の単純な逆過程ではないことを示唆する。平衡状態では実現しない電子構造が、光照射によって誘起されている可能性がある。

4) コロネン分子の対称性と分子状態

コロネン分子は、周状に配列する6つのベンゼン環を内包しており、その構造は点群D_{6h}で特徴づけられる。格子の幾何学性がもたらす多彩な分子状態が期待され、芳香族分子でしばしば議論される環電流や、また超伝導状態についても研究がなされている。我々は、格子構造の対称性(点群D_{6h})を正確に反映するハミルトニアンを用い、群論的解析を通して、可能な電子状態(環電流の生じている状態を含む)を導出した。格子歪みとともに電荷密度波や電気分極が生じる状態が存在しており、これらは各々の光学伝導度スペクトルの形状や異方性から識別可能であることを明らかにした。また、環電流に関して、先行研究で議論されているものを含め、複数の電流パターンを見出した。詳細な数値計算により基底状態相図を導出し、各分子状態の安定化因子の特定を急ぐ。