

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) 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。格子の幾何学性を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、可能な電子状態を導出した。さらに詳細な数値計算により基底状態相図を作成し、電子・電子相関、電子・格子相互作用、電子充填率の影響を調べた。各相互作用が共に弱い領域では、従来から議論されているD_{6h}, D_{2h}型のボンド秩序状態が支配的であることを確認した。また非中性状態において、電子相関と電子・格子相互作用の増大が、電気分極状態を誘起することを見出した。この電気分極相はこれまであまり議論されておらず、コロネン分子の機能性という観点からも興味深い。光学伝導度スペクトルの異方性の有無により電気分極相を識別することが可能であるため、観測実験が望まれる。また磁場を印加することにより、複数種類の環電流相が誘起されることも明らかにした。そのループ・パターンは電子・格子相互作用に強く依存しており、これまでに議論のなかった非一様な電流ループも現れ得ることが分かった。

5) 正方格子および3角格子反強磁性体における修正スピン波理論

正方格子反強磁性体：修正スピン波理論において、マグノン間相互作用を平均場的に取り込むことにより、低温熱力学を非常によく記述できることが知られている。しかしこの手法は、温度上昇とともに速やかに破たんしてしまう。これに対し我々は、相互作用の摂動論的取扱いを試みた。低温展開による比熱・帯磁率の評価や量子モンテカルロ法による結果との比較を通して、本方法論が低温熱力学を維持しつつ、中・高温領域でも有効であることを示した。また有限温度における動的構造因子を計算し、核スピン-格子緩和時間の評価も可能であることを確かめた。3角格子反強磁性体：本系は磁気フラストレーションを有する典型例として古くから知られているが、その物性の理論的解析に関しては、数値的手法を含め有効な手段があまりない。我々は修正スピン波理論を用いて、熱力学量の評価を試みた。相互作用を無視した線形修正スピン波近似は、比熱を大幅に過大評価してしまい、また低温で人工的な強磁性相関を示すなど、定性的に誤った結果をも出してしまった。我々は、3マグノン散乱を含む相互作用項を摂動論的に扱うことで、これらの改善に成功した。相互作用がバンド幅を抑制（マグノンの運動を抑制）することで、エネルギーの温度上昇が抑えられ、比熱が大きく下がり、量子モンテカルロ法、高温展開法による結果とよく一致する。磁気構造に関しても、人工的な強磁性相関は消失し、スパイラル秩序を反映した静的構造因子を確認した。今後は、カゴメ格子やKeplerate分子磁性体などにも応用を進め、フラストレーション系全般に適用可能な方法論の開発を目指す。