



山下 正廣

東京都立大学大学院 理学研究科

プロフィール：1954年に佐賀県唐津市に生まれました。地元の小学校、中学校、高校に通い、大学は九州大学に進学いたしました。博士号をとるまで9年間、九州大学在籍しました。その後、分子科学研究所で1年半の研究生活を送り、九州大学教養部の助手として採用されました。3年半の後に名古屋大学の講師、助教授、教授へと昇任いたしました。昨年4月より東京都立大学大学院理学研究科教授として赴任いたしました。趣味はスポーツ観戦で特にプロ野球です。巨人が負けている試合をビールを飲みながら見るのが最高の楽しみです。最近では研究室の院生と飲みに行きカラオケを楽しんでおります。

擬一次元ハロゲン架橋金属錯体における電子格子相互作用と電子相関の競合による新電子相の創製

要旨

擬一次元金属錯体は興味ある物性を示すことから盛んに研究されている物質群である。金属イオンがPdの場合は架橋ハロゲンが金属間の中央からずれたPd(II)-Pd(IV)混合原子価状態(CDW)をとるが、金属イオンがNiの場合は架橋ハロゲンが金属間の中央にあるNi(III)モット絶縁体状態(SDW)をとることがわかっている。つまりPdとNiでは基底状態が全く異なっている。もし単結晶中でNiとPdが連続的に混ざったらどういう電子状態をとるだろうか？これが我々の研究目的である。幸運にも電気化学的方法によりNi-Pd混晶系 $Ni_{1-x}Pd_x(\text{chxn})_2\text{Br}_2$ を単結晶として得ることに成功した。いずれも配位子のchxnとカウンターイオンBrとの間に2次元的な水素結合が存在している。そのため $\nu(\text{N-H})$ は一次元鎖の電子状態を反映している。Pd成分が多いときには $\nu(\text{N-H})$ は3本観測される。つまり、両端の2本はPd(II)-Pd(IV)混合原子価状態に相当し、中央の1本はNi(III)状態に相当する。しかし、Niの成分が多くなるにつれて次第に中央の1本に変わる。つまり、Niの成分が多くなるにつれてPd(II)-Pd(IV)混合原子価状態がPd(III)状態に変化したわけです。共鳴ラマンスペクトルにおいて $[\text{Pd}(\text{chxn})_2][\text{PdBr}_2(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ は $\nu(\text{Pd}^{\text{IV}}-\text{Br})$ に基づく倍音が観測されるが $[\text{Ni}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ では架橋ハロゲンが金属間の中央にあるためにラマンが観測されない。混晶系 $Ni_{1-x}Pd_x(\text{chxn})_2\text{Br}_2$ においてNiの成分が多くなるにつれて倍音もラマン強度も次第に小さくなる。つまり、Niの成分が多くなるにつれてPd(II)-Pd(IV)混合原子価状態がPd(III)状態に変化したわけである。この結果は赤外の結果と良い一致をしている。Niサイトの電子相関の大きさを見積もるためにXPSとAuger spectraを観測した。その結果、およそ4~5eVであった。つまりNiサイト状の電子相関は4~5eVであり、一方、Pdサイト状の電子格子相互作用は約1eVである。つまり、Niサイト上の電子相関がPdサイト状の電子格子相互作用に勝ったために、Pd(II)-Pd(IV)混合原子価状態がPd(III)状態へと変化したものである。今後はNi-Co混金属錯体 $Ni_{1-x}\text{Co}_x(\text{chxn})_2\text{Br}_2$ の合成にもチャレンジしようと思います。

研究成果

1. Pressure Effect of an S=1 Haldane Compounds NDMAZ
M. Mito, H. Akama, Y. Hirata, M. Hitaka, T. Kawae, K. Takeda, T. Manabe, and M. Yamashita, J. Phys. Soc. Jpn., 69, 1498 (2000)
2. Charge Fluctuation in Quasi-one-dimensional Halogen-bridged Platinum Binuclear Mixed-valence Compounds, $A_2[\text{Pt}(\text{pop})_2]\text{nH}_2\text{O}$
T. Kawashima, S. Miya, T. Manabe, M. Yamashita, K. Takizawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, T. Sonoyama, H. Kitagawa, T. Mitani, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, and R. Ikeda, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 342, 145 (2000)
3. Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Cu}(\text{N-salicylidene-3-aminopyridine})_2]_n$
Constructed from Unsymmetric Bridging Ligand with Two Dissimilar Metal-Binding Sites
S. Noro, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, and M. Yamashita, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 342, 231 (2000)
4. Synthesis and Molecular Structure of the Amido-Bridged Dinuclear Rhodium Complex $[\text{Cp}^*\text{Rh}\{\mu_2-(\text{NH})_2\text{C}_{10}\text{H}_6-2,3\}(\mu_2-\text{Cl})\text{RhCp}^*][\text{PF}_6](\text{Cp}^*=\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)$
H. Matsuzaka, T. Kamura, K. Ariga, T. Okubo, T. Ishii, M. Yamashita, K. Kondo, S. Kitagawa, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 342, 1 (2000)
5. Preparation, Structure, and Reactivities of Amido-Bridged Dinuclear Rhodium (III) and Rhodium (II) Complexes
H. Matsuzaka, T. Kamura, K. Ariga, Y. Watanabe, T. Okubo, T. Ishii, M. Yamashita, M. Kondo, and S. Kitagawa, Organomet., 19, 216 (2000)