

# X<sup>-</sup> 及び XO<sub>4</sub><sup>-</sup> (X = F, Cl, Br, I) の核磁気遮蔽定数 - 相対論的效果と電子相関効果の検討 -

谷村 景貴\*, 波田 雅彦

東京都立大学大学院理学研究科, 〒 192-0397 東京都八王子市南大沢 1 - 1

\*e-mail: tanimura-hirotaka@c.metro-u.ac.jp

(Received: May 18, 2004; Accepted for publication: July 9, 2004; Published on Web: November 26, 2004)

核磁気遮蔽定数の計算値を通して相対論と電子相関に関する個々の効果及び相乗的效果について比較検討した。相対論的ハミルトニアンを2次の Douglas-Kroll-Hess(DKH2) 法によって作成し、電子相関を2次の Møller-Plesset 法 (MP2) で考慮した。波動関数には、スピン - 軌道相互作用と外部磁場の効果を最良に記述できるように Generalized UHF 波動関数 (GUHF) を用いた。相対論と電子相関が磁気遮蔽定数の絶対値へもたらす影響と2分子の差にあたる化学シフトへの影響がどのように相違するのか、また、両者の間では加成性が成立するかどうかについて着目して考察した。対象分子には、ハロゲン化物イオン X<sup>-</sup> および過ハロゲン酸イオン XO<sub>4</sub><sup>-</sup> (X=F, Cl, Br, I) を選んだ。

キーワード: 磁気遮蔽定数, 化学シフト, NMR, 相対論的效果, 電子相関効果

## 1 緒言

核磁気遮蔽定数 ( $\sigma$ ) は共鳴核近傍の化学的環境を鋭敏に反映して変化し、その変化は核磁気共鳴 (NMR) スペクトルによって化学シフト  $\delta$  として観測することができる。即ち、分子 A の化学シフト  $\delta(A)$  は、

$$\delta(A) = \sigma(\text{標準試料}) - \sigma(A)$$

となる。重原子核  $\sigma$  を計算する場合、共鳴核近傍の電子分布を正確に記述するために相対論の考慮が必要であり、その有無によつての  $\sigma$  値は数倍も変化することもある。2つの  $\sigma$  値の差である化学シフト  $\delta$  ではこのような単純な相対論的效果は相殺される傾向にある。但し、共鳴核に隣接する重原子が存在する場合は特殊であり、例えば、ハロゲン化水素 HX (X=F, Cl, Br, I) におけるプロトン化学シフトのほとんどがハロゲンのスピン - 軌道相互作用に起因している [1–3]。過去にも半経験的3次摂動論を用いた HX の  $\sigma$  値計算が報告 [3] されていたが、定量性が不十分であったため確定的な結論には至らなかった。共鳴核と周辺原子の両方が重い分子では、周辺原子のスピン - 軌道相互作用と

共鳴核の相対論的效果が相乗的に  $\sigma$  値を変化させ、 $\delta$  値にも重要な影響を与える場合が報告されている [4, 5]。これらの一連の報告は種々の相対論的效果が化学現象に重要であることを理論化学の研究者に強く認識させる契機ともなった。

一方、電子相関も  $\sigma$  の計算値を大きく変化させ [7]、 $\delta$  値にも少なからず影響を与える [6]。また、分子ごとの微妙な化学的環境の相違を記述するためには電子相関は必須であると思われる。

以上のように、重原子核の磁気遮蔽定数は、相対論と電子相関の両効果に敏感な物理量であり、両者の個々の効果及び相乗的な効果を検討するために適している。本研究では、相対論的ハミルトニアンとして2次の Douglas-Kroll-Hess 法 (DKH2)[8–10] を使い、電子相関を2次の Møller-Plesset 法 (MP2) で考慮した。波動関数には、スピン - 軌道相互作用と外部磁場の効果を最良に記述できるように Generalized UHF 波動関数 (GUHF)[10] を用いた。相対論と電子相関が磁気遮蔽定数の絶対値へもたらす影響と2分子の差にあたる化学シフトへの影響がどのように相違するのか、また、

両者の間では加成性が成立するかどうかについて着目して考察した。計算の対象とする分子には、ハロゲン化物イオン  $X^-$  および過ハロゲン酸イオン  $XO_4^-(X=F, Cl, Br, I)$  を選んだ。

## 2 理論の概略

### 2.1 相対論的ハミルトニアン

本論文の相対論的ハミルトニアンは2次の Douglas-Kroll-Hess 法 (DKH2) で与えられる。このハミルトニアンの導出は既出の論文 [10, 11] と一部重複するが、本論文で完結するように記述しておく。

核遮蔽定数  $\sigma$  を計算するためにはベクトルポテンシャル  $A$  を含めたハミルトニアンが必要である。ベクトルポテンシャルは核  $N$  の核磁気モーメント  $\mu_N$  と均一外部磁場  $B$  によって生成される。

$$\mathbf{A} = \mathbf{B} \times \mathbf{r} - \frac{1}{c^2} \sum_N \mu_N \times \nabla G_N \quad (1)$$

$G_N$  は原子核の形状に依存する関数である。本研究では原子核には点電荷モデル ( $G_N = r_N^{-1}$ ) を用いた。

$A$  を含む Dirac 方程式は次式となる。

$$\hat{H}_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta c^2 + V + c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A} \quad (2)$$

$p$  は運動量演算子であり、 $\boldsymbol{\alpha}$  と  $\beta$  は Dirac 行列と呼ばれ、

$$\boldsymbol{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}_i \\ \boldsymbol{\sigma}_i & 0 \end{pmatrix} (i = x, y, z), \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 $I$  は2行2列の単位行列、 $\boldsymbol{\sigma}$  は2行2列の Pauli スピン行列

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

である。

Foldy-Wouthuysen 変換  $U_{FW}$  を施すと、

$$\begin{aligned} U_{FW}^{-1} \hat{H}_D U_{FW} &\equiv \hat{H}_1 \\ &= \beta E_p + \mathbf{H}^{int}(V) + \mathbf{H}^{int}(A) \\ &\quad + \mathbf{O}(V) + \mathbf{O}(A) \end{aligned} \quad (5)$$

を得る。ここで、

$$U_{FW} = K + \beta R \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} \quad (6)$$

$$K = \sqrt{\frac{E_p + c^2}{2E_p}} \quad (7)$$

$$R = \left[ 2E_p(E_p + c^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

$$E_p = c\sqrt{\mathbf{p}^2 + c^2} \quad (9)$$

また、 $\mathbf{H}^{int}$  と  $\mathbf{O}$  はそれぞれ  $\hat{H}_D$  を偶行列と奇行列に分けたものである。

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{int}(V) &= KVK + R(c^2 \mathbf{p}V \cdot \mathbf{p})R \\ &\quad + R \left[ ic^2 \boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p}V \times \mathbf{p}) \right] R \end{aligned} \quad (10)$$

$$\mathbf{H}^{int}(A) = \beta \left[ K \frac{2c\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}}{E_p + c^2} K - K \frac{ic\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} \times \mathbf{A})}{E_p + c^2} K \right] \quad (11)$$

$$\mathbf{O}(V) = \beta \left[ R(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}V)K - K(cV\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p})R \right] \quad (12)$$

$$\mathbf{O}(A) = K(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A})K + R \left[ c^2 \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A})\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} \right] R \quad (13)$$

残っている奇行列部分  $\mathbf{O}$  を消去するために、さらに2次 Douglas-Kroll 変換  $U_{DK2}$  を (5) に施す。 $U_{DK2}$  は、

$$U_{DK2} = \sqrt{1 + [\mathbf{W}(V) + \mathbf{W}(A)]^2 + [\mathbf{W}(V) + \mathbf{W}(A)]} \quad (14)$$

である。 $\mathbf{W}$  は運動量空間における積分演算子で、次の関係を満たすように選定する。

$$\mathbf{W}(X) = \frac{\beta \mathbf{O}(X_{pp'})}{E_p + E_{p'}} \quad (X_{pp'} = \langle p|X|p' \rangle) \quad (15)$$

得られたハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} U_{DK2}^{-1} \hat{H}_1 U_{DK2} &= \beta E_p + \mathbf{H}^{int}(V) + \mathbf{H}^{int}(A) \\ &\quad + \frac{1}{2} [\mathbf{W}(V), \mathbf{O}(V)] + \frac{1}{2} [\mathbf{W}(V), \mathbf{O}(A)] \\ &\quad + \frac{1}{2} [\mathbf{W}(A), \mathbf{O}(V)] + \frac{1}{2} [\mathbf{W}(A), \mathbf{O}(A)] + \dots \end{aligned} \quad (16)$$

展開は  $V$  と  $A$  の2次までの項で打ち切る。そして、 $4 \times 4$  行列であるの左上部、 $2 \times 2$  行列の部分本研究で用いた2次 Douglas-Kroll-Hess ハミルトニアン  $\hat{H}_{DKH2}$  である。

### 2.2 核磁気遮蔽定数

核遮蔽定数  $\sigma$  は分子の全電子エネルギーに関する2次の物性である。すなわち、

$$\sigma_{Ntu} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_{Nt} \partial B_u} \quad (t, u = x, y, z) \quad (17)$$

上式の具体的な表現は (1) を (16) に代入して、 $\mu_N$  と  $B$  でべき展開して与えられる。(16) では  $V$  と  $A$  が等価に扱われており、磁場項は DKH2 法のレベルで相対論的に記述されている。即ち、本報告の  $\sigma$  は完全に DKH2 のレベルである。式の詳細は他報 [2] に譲る。

Table 1. X Magnetic Shielding Constants and Chemical Shifts (X=F, Cl, Br and I) (ppm) calculated by Generalized UHF (GUHF), RHF, and MP2 methods with Non-Relativistic (NR) and Relativistic Second-order Douglas-Kroll-Hess (DKH2) Hamiltonians.

	NR-RHF	DKH2-GUHF	NR-MP2	DKH2-MP2	Exptl. <sup>b</sup>
F <sup>-</sup>	484.5	492.6	484.0	492.2	
Cl <sup>-</sup>	1150.3	1201.6	1150.3	1201.5	
Br <sup>-</sup>	3128.5	3535.2	3127.6	3534.1	
I <sup>-</sup>	5507.4	6856.8	5507.1	6855.0	
FO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	–	–	–	–	
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	183.2 (967.1) <sup>a</sup>	256.8 (944.8) <sup>a</sup>	-538.3 (1688.6) <sup>a</sup>	–	(1003 ± 100)
BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	537.8	921.7	149.5	530.6	
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1614.6 (3892.8) <sup>a</sup>	2961.7 (3895.1) <sup>a</sup>	1289.6 (4217.5) <sup>a</sup>	2559.7 (4295.3) <sup>a</sup>	(4100 ± 100)

<sup>a</sup> Values in parentheses are chemical shifts  $\delta (= \sigma(X^-) - \sigma(XO_4^-))$ .

<sup>b</sup> Experimental values are taken from ref[12].

## 2.3 Generalized UHF 法

波動関数には、スピン - 軌道相互作用と外部磁場への応答が記述できるように、UHF 法を一般化した Generalized UHF 法 (GUHF) を用いた。UHF 法の一電子波動関数は次式で表される。

$$\varphi(x) = \begin{cases} \phi^\alpha(r)\alpha(\sigma) \\ \phi^\beta(r)\beta(\sigma) \end{cases} \quad (18)$$

$\varphi(x)$  は空間軌道  $\phi$  とスピン関数  $\{\alpha, \beta\}$  の積からなる。即ち、 $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンには異なる空間軌道が割りあてられる。一方、GUHF 法では、 $\varphi(x)$  を次のように  $\alpha$  スピンと  $\beta$ スピンの線形結合で表現する。

$$\varphi(x) = \phi^\alpha(r)\alpha(\sigma) + \phi^\beta(r)\beta(\sigma) \quad (19)$$

$N$  電子波動関数は、この一電子波動関数の Slater 行列式で表す。

$$\Phi^{GUHF}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \left\| \varphi(x_1)\varphi(x_2) \cdots \varphi(x_N) \right\| \quad (20)$$

この  $N$  電子波動関数を参照関数として 2 次 of Møller-Plesset(MP2) 法を適用する。

## 3 結果と考察

ハロゲン化物イオン  $X^-$  と過ハロゲン酸イオン  $XO_4^-$  (X=F, Cl, Br, I) の X 核磁気遮蔽定数の計算値を Table 1 に示した。化学シフトの実験値は  $ClO_4^-$  と  $IO_4^-$  のみで存在する [12]。計算値は Non-Relativistic (NR)-MP2 以外では実験値と概ね良く一致しており、この

計算結果は妥当であると考えられる。NR-MP2 での  $ClO_4^-$  の化学シフト値のみが実験値と大きくずれているのは、電子相関効果が大きく見積もられすぎているためと推測される。

## 3.1 相対論効果

相対論的效果を以下の 2 通りに分類した。

- 電子相関 ( Electron Correlation:EC ) を考慮しない場合： $\sigma(\text{DKH2-GUHF}) - \sigma(\text{NR-RHF})$
- 電子相関を考慮する場合： $\sigma(\text{DKH2-MP2}) - \sigma(\text{NR-MP2})$

これらの結果を Figure 1 にまとめた。 $X^-$  と  $XO_4^-$  ではともに同じ傾向を示し、電子相関の有無に関わらず、相対論的效果は重ハロゲンになるにしたがって大きくなっていく。

最も相対論的效果の大きかった I<sup>-</sup> と  $IO_4^-$  の  $\sigma$  値を各成分に分解した (Table 2)。各成分の詳細な式は他報 [2] に譲り、定性的な概略を示す。

- $\sigma^{\text{dia}}$  電子密度に依存する項
- $\sigma^{\text{para}}$  角運動量の磁場応答に依存する項
- $\sigma^{\text{FC}}$  Fermi 接触項
- $\sigma^{\text{SD}}$  Spin 双極子項

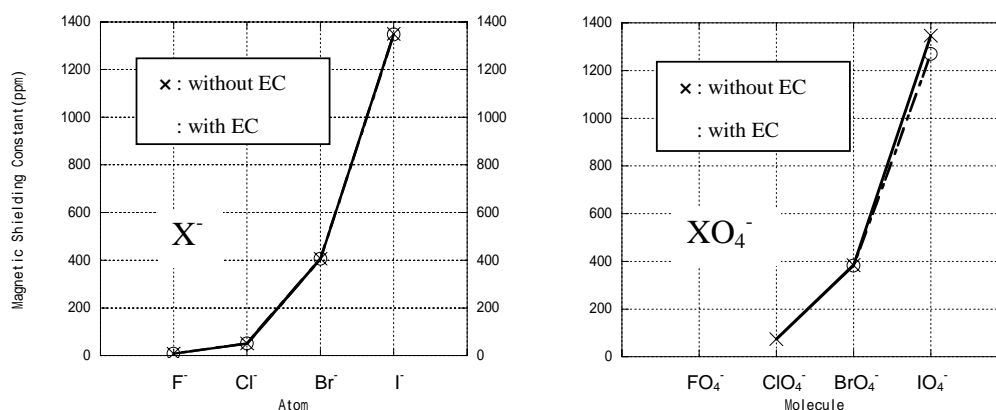


Figure 1. Relativistic Effects in agnetic Shielding Constants of  $X^-$  (left-hand side) and  $XO_4^-$  (right-hand side)( $X=F, Cl, Br, I$ ) without and with Electron Correlation (EC).

Table 2a. Relativistic Effects of  $I^-$  Magnetic Shielding Constants without and with Electron Correlation(EC)(ppm)

Without EC	$\sigma^{dia}$	$\sigma^{para}$	$\sigma^{SD}$	$\sigma^{FC}$	Total	With EC	$\sigma^{dia}$	$\sigma^{para}$	$\sigma^{SD}$	$\sigma^{FC}$	Total
$\sigma$ (DKH2-GUHF)	5501.8	123.6	2.8	1228.7	6856.8	$\sigma$ (DKH2-MP2)	5501.5	123.4	2.7	1227.4	6855.0
$\sigma$ (NR-RHF)	5507.4	0.0	0.0	0.0	5507.4	$\sigma$ (NR-MP2)	5507.1	0.0	0.0	0.0	5507.1
Relativistic Effect	-5.6	123.6	2.8	1228.7	1349.4	Relativistic Effect	-5.6	123.4	2.7	1227.4	1347.9

Table 2b. Relativistic Effects of  $IO_4^-$  Magnetic Shielding Constants without and with Electron Correlation(EC)(ppm)

Without EC	$\sigma^{dia}$	$\sigma^{para}$	$\sigma^{SD}$	$\sigma^{FC}$	Total	With EC	$\sigma^{dia}$	$\sigma^{para}$	$\sigma^{SD}$	$\sigma^{FC}$	Total
$\sigma$ (DKH2-GUHF)	5479.9	-3929.4	-45.6	1456.7	2961.7	$\sigma$ (DKH2-MP2)	5479.5	-4369.5	-75.8	1525.5	2559.7
$\sigma$ (NR-RHF)	5485.4	-3870.8	0.0	0.0	1614.6	$\sigma$ (NR-MP2)	5485.2	-4195.7	0.0	0.0	1289.5
Relativistic Effect	-5.5	-58.6	-45.6	1456.7	1347.1	Relativistic Effect	-5.7	-173.8	-75.8	1525.5	1270.2

$\sigma^{FC}$  はスピン - 軌道相互作用を導入したことによって発生するので相対論的效果の一種と考えられる。 $I^-$  原子の  $\sigma^{FC}$  は、電子相関の有無に関わらず全  $\sigma$  の約 18% を占めている。同様に、 $IO_4^-$  では、電子相関がない場合は約 49%、電子相関がある場合は約 59% を占めている。 $I^-$  と  $IO_4^-$  とともに相対論的效果における  $\sigma^{FC}$  の寄与は全相対論的效果の 90% 以上を占めている。

$X^-$  は球対称な閉殻系電子状態を持つため  $\sigma^{para}$  値は Hartree-Fock 法の範囲ではゼロである。このため、 $\sigma^{para}$  値は磁気許容な励起配置をとりこむことによる電子相関効果としてあらわれている。

### 3.2 電子相関効果

電子相関効果を以下の 2 通りに分類した。

- 非相対論 (Non-Relativistic:NR) :  
 $\sigma$ (NR-MP2)- $\sigma$ (NR-RHF)

- 相対論 (Relativistic:Rel.) :  
 $\sigma$ (DKH2-MP2)- $\sigma$ (DKH2-GUHF)

これらの結果を Figure 2 にまとめた。 $X^-$  での電子相関効果は非相対論でも相対論でもほぼゼロ (+0.5 ~ -2ppm) である。一方、 $XO_4^-$  では非相対論でも相対論でも比較的大きな値をとっている。即ち、非相対論は -721 ~ -325ppm、相対論は -402 ~ -391ppm であった。 $X^-$  に比べて  $XO_4^-$  では電子相関効果は無視できない。また、非相対論では重ハロゲンになるにしたがって電子相関効果が小さくなっているが、相対論では  $BrO_4^-$  より  $IO_4^-$  の電子相関効果が大きくなっている。これについては後で議論する。

$BrO_4^-$  の  $\sigma$  を各成分に分解して Table 3 に示す。非相対論でも相対論でも電子相関効果は主に  $\sigma^{para}$  に寄与する。これは、磁気遮蔽の観点から見ると、電子相関が電子密度よりも核運動量の磁場応答の記述に影響を与えることを示している。相対論では  $\sigma^{FC}$  の寄与も若干大きくなる。

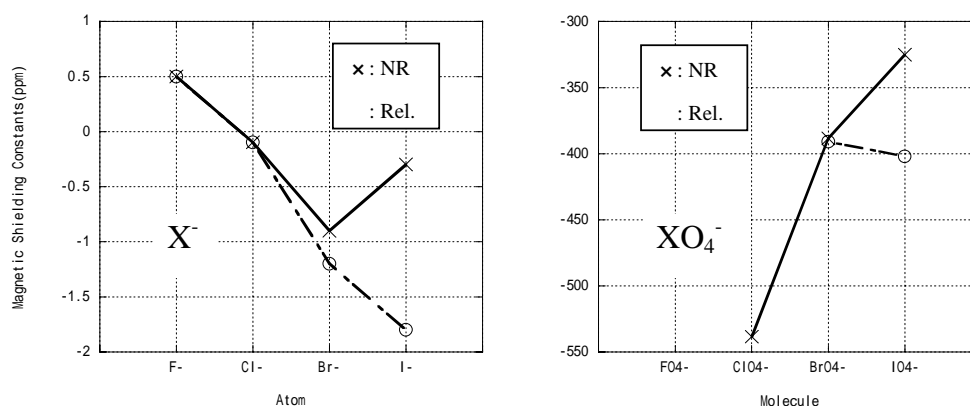


Figure 2. Electronic Correlation Effect of  $X^-$  (left) and  $XO_4^-$  (right) ( $X=F, Cl, Br, I$ ) with Non-Relativistic(NR) and Relativistic(Rel.) Hamiltonians

Table 3. Electronic Correlation(EC) Effects of  $BrO_4^-$  Magnetic Shielding Constants with Non-Relativistic(NR) and Relativistic(Rel.) Hamiltonians

NR	$\sigma^{dia}$	$\sigma^{para}$	$\sigma^{SD}$	$\sigma^{FC}$	Total	Rel.	$\sigma^{dia}$	$\sigma^{para}$	$\sigma^{SD}$	$\sigma^{FC}$	Total
$\sigma(NR-MP2)$	3093.1	-2943.6	0.0	0.0	149.5	$\sigma(DKH2-MP2)$	3082.4	-3026.0	-23.8	498.0	530.6
$\sigma(NR-RHF)$	3092.3	-2554.5	0.0	0.0	537.8	$\sigma(DKH2-GUHF)$	3081.7	-2590.2	-12.3	442.4	921.7
EC Effect	0.8	-389.1	0.0	0.0	-388.3	EC Effect	0.7	-435.8	-11.5	55.6	-391.0

Table 4. Coupling Effects between Relativistic Theory and Electron Correlation(ppm)

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	FO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Coupling Effect	0.0	-0.1	-0.3	-1.5	-	-	-2.7	-77.0

### 3.3 電子相関と相対論の相乗効果

相対論効果と電子相関効果の加成性について考察する。以下の分類を定義する。

- 相対論の効果

$$\Delta(R) = \sigma(DKH2-GUHF) - \sigma(NR-RHF)$$

- 電子相関効果

$$\Delta(EC) = \sigma(NR-MP2) - \sigma(NR-RHF)$$

- 両者の効果

$$\Delta(R+EC) = \sigma(DKH2-MP2) - \sigma(NR-RHF)$$

- 相乗効果

$$\Delta(R+EC) - (\Delta(R) + \Delta(EC))$$

ここで定義された相乗効果を Table 4 に示す。IO<sub>4</sub><sup>-</sup>では

$$\text{相対論の効果 } \Delta(R) = 1347.1 \text{ ppm}$$

$$\text{電子相関効果 } \Delta(EC) = -325.0 \text{ ppm}$$

$$\Delta(R) + \Delta(EC) = 1022.1 \text{ ppm}$$

相対論と電子相関を同時に考慮すると、

$$\Delta(R+EC) = 945.1 \text{ ppm}$$

となり、両者の間では加成性が成り立たず、-77.0ppmの相乗効果が存在することになる。この相乗効果は定量的な計算では無視できない大きさである。

前節で電子相関効果は非相対論では重ハロゲンになるにしたがい小さくなる傾向を示したが、相対論で逆であった。これは電子相関と相対論の相乗効果と解釈できる。即ち、Figure 2 ( ) のグラフには電子相関効果だけではなく、相乗効果が含まれている。相乗効果が BrO<sub>4</sub><sup>-</sup> に比べて IO<sub>4</sub><sup>-</sup> で急激に大きくなるため、IO<sub>4</sub><sup>-</sup> の電子相関効果は BrO<sub>4</sub><sup>-</sup> よりも大きくなる。

高次相対論を考慮した磁気遮蔽定数の計算プログラムは著者 (M.H.) が京都大学の中辻博教授と共同で開発

した。京都大学の福田良一博士には有益な助言を頂いた。本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金基盤研究B(課題番号 14340179)によって行われた。

## 参考文献

- [1] H. Nakatsuji, H. Takashima, and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 95 (1995).
- [2] C. C. Ballard, M. Hada, H. Kaneko, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **254**, 170 (1996).
- [3] I. Morishima, K. Endo, T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3356 (1973).
- [4] M. Hada, H. Kaneko, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, **261**, 7 (1996).
- [5] M. Hada, J. Wan, R. Fukuda, H. Nakatsuji, *J. Comp. Chem.*, **22**, 1502 (2001).
- [6] 福田良一, 波田雅彦, 中村暢孝, 中辻博, 分子構造総合討論会(神戸), 3P093 (2002).
- [7] J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **103**, 3561 (1995).
- [8] B. A. Hess, *Phys. Rev. A*, **32**, 756 (1985).
- [9] R. Fukuda, M. Hada, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1015-1026 (2003).
- [10] R. Fukuda, M. Hada, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1027-1035 (2003).
- [11] R. Fukuda, M. Hada, H. Nakatsuji, *Rec. Adv. Comp. Chem.*, **6**, in press.
- [12] J. Mason, *Multinuclear NMR*, PLENUM (1987), pp.447-461.

# Nuclear Magnetic Shielding Constants of Halogens in $X^-$ and $XO_4^-$ ( $X = F, Cl, Br, I$ ) – Relativistic and Electron-Correlation Effects –

Hiroataka TANIMURA\* and Masahiko HADA

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo metropolitan University  
1-1 Minami-Osawa, Hachioji, Tokyo 192-0397, JAPAN  
\*e-mail: [tanimura-hiroataka@c.metro-u.ac.jp](mailto:tanimura-hiroataka@c.metro-u.ac.jp)

A series of calculations of halogen nuclear magnetic shielding constants and chemical shifts in  $X^-$  and  $XO_4^-$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) were carried out to discuss the relativistic and electron-correlation effects and, especially, the non-additivity of both effects. The second-order Douglas-Kroll-Hess method was used as a relativistic method, and the Møller-Plesset method was applied to the generalized UHF wave function. The calculated chemical shifts in  $ClO_4^-$  and  $IO_4^-$  agree reasonably well with the observed ones, though there are no experimental values in  $FO_4^-$  and  $BrO_4^-$ . The relativistic effect was quite large especially in  $IO_4^-$  as reported previously, while the electron-correlation effect is significant in both  $FO_4^-$  and  $IO_4^-$ . The non-additivity of the relativistic and the electron-correlation effects in magnetic shielding constants is unexpectedly large in  $IO_4^-$ , and therefore a relativistic electron-correlated method is crucial for describing accurate heavy-element nuclear magnetic shielding constants and chemical shifts.

**Keywords:** Nuclear magnetic shielding, Chemical shift, NMR, Relativistic effect, Electron-correlation effect