

ウラニルイオンとカルボン酸の相互作用

津島悟* 鈴木篤之*

B3LYP ハイブリッド密度汎関数法を用いて、ウラニルイオンといくつかのカルボン酸の相互作用について調べた。まず、ウラニルシュウ酸 1:3 錯体についていくつかの初期構造を考慮して構造最適化計算を行った結果、エネルギー的に近い構造がいくつか安定に存在することが明らかにされた。次に、ウラニルイオンとギ酸イオンおよび酢酸イオンとの相互作用について調べた。ウラニルイオンと両カルボン酸の相互作用は、ウラニルイオンの最低空軌道(LUMO)とカルボン酸の最高被占軌道(HOMO)の相互作用に基づくものと考えられ、その結果、ウランに対してギ酸は単座配位を、酢酸は二座配位を取るものと考えられる。

Keywords: 量子化学計算, ウラン, シュウ酸, ギ酸, 酢酸, 構造, 結合

We studied the structure and bonding of uranyl carboxylic complexes by B3LYP hybrid density functional theory calculations. The geometry of uranyl oxalate 1:3 complex was discussed in terms of relative energy difference among the isomers. It was found out that there are several isomers that lie close in energy. The complexation of uranyl ion with formic and acetic acid was interpreted as the interaction of the HOMO (highest occupied molecular orbital) of carboxylic acid and the LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) of uranyl ion. Consequently, uranyl formate favors monodentate coordination while the acetate favors bidentate coordination.

Keywords: quantum chemical calculation, uranyl ion, oxalic acid, formic acid, acetic acid, structure and bonding

1 はじめに

近年, EXAFS(広域 X 線吸収微細構造)を用いて溶液中のアクチノイド錯体の構造を明らかにする研究が増えており, アクチノイド水和物やアクチノイドと簡単な配位子との錯体の構造が次々と明らかにされつつある[1]. 重い原子の金属カチオンが中心にあり, その周りに軽い元素からなる配位子が配位する系は, EXAFS の測定にとっては理想的な系ともいえる. しかし, EXAFS で得られる情報は一次元的な「距離」と「配位数」のものに過ぎないため, 配位子がどの面にどのような角度で配位しているかについての情報を正確に得ることはできない. また, EXAFS により得られる配位数と結合距離は, 実験条件(溶液の温度, pH, カウンターイオンの種類や濃度など)により左右されるのはもちろん, 配位数は特に測定誤差が大きくて, たとえば Th^{4+} 水和物に関する EXAFS を用いた水和数の報告値も 11.0[2], 12.7[3], 10[4]と測定者によりその値に大きな違いが見られる. 一方, EXAFS で得られるアクチノイド-配位子間の結合距離は比較的精度が高く, その測定精度は $\pm 1\%$ (± 0.02) 程度である[5]. ただし, アクチノイド-配位子間の結合距離の分解能は 0.03 程度であるとされ, さらに経験上からは, 元素 A, B の結合距離 R_{AB} が 2 種類の結合距離として分離して観測可能なのは 2 つの結合距離が 0.07 程度以上離れている場合であると考えられる(たとえば, 2.41 と 2.48 など)[6]. したがって, EXAFS を用いて, アクチノイド-水とアクチノイド-配位子の結合距離は分離して観測することは可能でも, アクチノイド-配位子の結合の中で単座配位の結合と二座配位の結合と

を区別して観測するという事は困難であり, 両者が平均化された結合距離が観測されるのみである. ここに, EXAFS を用いて配位結合を調べることの限界があるといえる.

量子化学計算の基本的な考え方は「分子内の電子は, 原子核と他の電子によって作られる平均的な場の中を運動しており, 個々の電子の振る舞いは分子全体に広がった分子軌道関数によって記述される」とするものである[7]. 原子核は電子に比べれば質量が非常に大きいので, 原子核の動きは止まっているとみなし, 原子核を静止した質点とみなして, シュレディンガー方程式を原子核と電子に関する部分に分離した上で, 電子に関する方程式を解いて分子軌道関数を求めている(Born-Oppenheimer 近似). 実際の量子化学計算では, Hartree Fock 方程式を自己無撞着的に解くことにより系の近似的な波動関数を求めている場合が多いが, Hartree Fock 方程式を解く際に, 経験的な情報を全く取り入れずに原子軌道あるいは他の形の軌道関数の一次結合から Fock 行列の要素を計算して波動関数を求め, エネルギーや電荷分布などの物理的な性質を得る方法は, *ab initio* 法と呼ばれる. 本研究で使用した *Gaussian 98* のような汎用プログラムでは, *ab initio* 計算によりエネルギー勾配を解析的に求めることも可能であり, 分子の構造最適化計算を行うことも可能である[8]. しかし, 構造最適化により得られる構造は, 最初に入力として与える初期構造に大きく依存するものであるため, 量子化学計算により構造最適化計算を行う場合は, その分子のおおまかな構造についての情報をあらかじめ得ておくことが必要である. しかしながら, ある分子のおおまかな構造がわからない場合でも, その分子について, いくつかの構造を初期構造の候補として考え, それぞれの初期構造について構造最適化計算を行い, その中で生成エネルギーが最も低い構造を最安定構造と決定することも可能である.

Complexation of uranyl ion with carboxylic acid by Satoru Tsushima (tsu@qs.tu-tokyo.ac.jp), Atsuyuki Suzuki

* 東京大学大学院工学系研究科 システム量子工学専攻 Department of Quantum Engineering and Systems Science, School of Engineering, The University of Tokyo
〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Table 1 Successive hydration free energies, G (kcal/mol), of K^+ , Ag^+ , and Cs^+ ions in gas phase. Third row is calculated value (at B3LYP/ECP level), fourth row is experimental result (from ref.[9]).

M^+	reaction	$-\Delta G(\text{calc})$	$-\Delta G(\text{expt})$
K^+	$0 \rightarrow 1$	11.3	11.4
	$1 \rightarrow 2$	8.7	8.9
Ag^+	$0 \rightarrow 1$	23.7	24.8
	$1 \rightarrow 2$	19.8	18.6
Cs^+	$0 \rightarrow 1$	7.2	7.9
	$1 \rightarrow 2$	5.3	5.9

ところで、量子化学計算で求まる生成エネルギーがどれくらい精度を持つものであるかという問題について考えてみる。Table 1 に気相中における 1 価陽イオンの逐次水和反応の生成自由エネルギーの Gaussian98 による計算値と実験値[9]とを示す。量子化学計算で求まる生成エネルギーは精度がかなり高いものであるが、その精度はせいぜい 1kcal/mol(1kcal=4.187kJ)程度であることが Table 1 よりわかる。Pople(1998 年ノーベル化学賞受賞者)らも「はっきりとしていることは 1kcal/mol 程度以下で実験値と計算値を比較するのはほとんど無意味である」と述べている[10]。このように、どのように改良された基底関数を用いても、量子化学計算により求められる生成エネルギーの値と実験値との差を縮めることには限界があり、1kcal/mol 程度が実質的にはその限界であるとみることができる。溶液中の計算ではその誤差はずっと大きくなる。その大きな理由として、溶液中の計算を行う際に必要となる溶媒和エネルギーの計算モデルの精度の限界があげられよう。Table 2 は Gaussian 98 に内蔵されている連続誘電体モデル(PCM モデル)を用いて陽イオン・陰イオンの水和エネルギーを計算した結果を実験により求められた水和エネルギー[11-13]と比較した表である。この表から、水和のエネルギーは計算値と実験値で最大で 30% 程度もの差が見られ、特に Th^{4+} イオンのように電荷が高くかつイオン半径も小さいイオンは、水和エネルギーの絶対値が 1000kcal/mol 以上もの大きな値となり、そのために計算値と実験値との差も 100kcal/mol 以上にもなることがわかる。溶媒和のエネルギーは、分子のサイズが大きいくほど小さくなるため、分子に第 1, 第 2 水和圏の水を加えて系のサイズを大きくするほどその絶対値は小さくなり、結果として計算誤差も小さくなっていく。我々の最近の研究からは、第 1 水和圏までを系に含めて計算を行った場合、 UO_2^{2+} イオンの加水分解反応の自由エネルギー変化を 10kcal/mol 程度の精度で予測できることが明らかにされている[14]。しかしなが

ら、加水分解反応の自由エネルギー変化が 1kcal/mol 変化するだけで U の溶解度が一桁程度変わること考えると、計算精度が ± 10 kcal/mol というのはあまりにも不十分である。このことから、量子化学計算で求められる反応の自由エネルギー変化を用いて、たとえば $UO_2(OH)_2(s)$ の溶解度を予測するというのは、まだ困難であると言わざるをえない。

化学反応の平衡状態を議論する際には反応の自由エネルギー変化を正確に予測することが必須となる。しかし、反応の結果できる生成物の最安定構造を議論するような場合には、反応の自由エネルギーの絶対値ではなく、相対的なエネルギー差のみが重要となる。たとえば、 UO_2^{2+} イオンとシュウ酸イオン($C_2O_4^{2-}$)が反応して $UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$ が生成する反応について考える。この反応により生成する $UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$ イオンの構造を知りたい場合、反応の自由エネルギーまで考える必要はなく、いくつかの $UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$ の異性体の分子エネルギーを比較して、最もエネルギーが低いものが安定であるといえる。したがって、ここでは相対的なエネルギー差のみで化学種の安定性を議論できる。

本研究では、量子化学計算により、ウラニルイオンとカルボン酸の相互作用について調べることを試みる。最初に、溶液中におけるウラニルシュウ酸 1:3 錯体、 $UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$ の安定な構造を、溶液中における生成自由エネルギーから明らかにすることを試みた。また、ウラニルイオンとギ酸イオンや酢酸イオンとの錯形成挙動の違いを、HOMO・LUMO 分子軌道の違いから解釈することを試みた。

2 計算手法

計算には量子化学計算コード Gaussian 98(Gaussian 社)を用いた[8]。

量子化学計算でウランのような重い(電子数の多い)元素を扱う際には、相対論効果と電子相関を考慮することが重要となる。本研究では、原子ウランに対して 78 電子の有効内殻ポテンシャル近似(ECP)を用いることで、相対論効果を取り入れると同時に計算時間の短縮を実現した[15]。また、電子相関は、計算に B3LYP ハイブリッド密度汎関数法(Hartree Fock 法の交換項を交換・相関項で置き換える)を用いることで考慮した。酸素・水素には基底関数 6-31++G*を使用した。

計算は、B3LYP 法による気相中(真空中)での構造最適化計算の後に、振動数の計算を行い、振動数から分配関数を

Table 2 Calculated and experimental hydration energy of various ions and molecules (kcal/mol).

	H_2O	H_3O^+	Na^+	K^+	Ag^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Th^{4+}	Cl^-	S^{2-}
calc	-7.7	-108	-84.4	-41.5	-75.1	-399	-989	-1283	-75.6	-296
expt ^[11-13]	-6.3	-102	-89.6	-72.7	-114	-439	-1083	-1392	-75.0	-299

用いて分子のGibbs自由エネルギーを求めた[14]．さらに，Tomasiらの連続誘電体モデル(PCM)を用いて気相中で構造最適化された分子の溶媒和エネルギーを求めた．

3 シュウ酸錯体

溶液中におけるウラニルシュウ酸 1:3 錯体($\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$)の最も安定な構造を求めることを試みた． UO_2^{2+} イオンへの $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンの配位としては，既往の研究による結晶中における構造のデータ[16]より 5 配位と 6 配位を考えた．また配位子の配位の仕方としては単座配位と二座配位を考え，さらに二座配位の場合には，2つのカルボキシル基の2つの酸素によりウランに配位する“global bidentate”(Fig. 1 左)と，1つのカルボキシル基の2つの酸素によりウランに配位する“local bidentate”(Fig.1 右)との2種類を考えた．計算対象とした $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ の異性体7つをFig.2に示す．7つの異性体それぞれを，便宜上，構造 1-7 とつけた．構造 1-6 ではウランは 6 配位，構造 7 ではウランは 5 配位である．また，構造 1 ではシュウ酸は“global bidentate”で配位し，構造 2 と 3 では“local bidentate”で配位する．構造 4-6 では，“global bidentate”と“local bidentate”の双方が存在する．

ウラニルシュウ酸 1:3 錯体($\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$)の構造 1-7 のSCFエネルギー，Gibbs自由エネルギー，溶媒和エネルギー，および溶媒和における結合エネルギー(相対値)の計算結果をTable 3に示す．この結果から以下のことが明らかにされた．まず，SCFエネルギーおよびGibbs自由エネルギーの比較からは構造 3 が最も安定な構造であると考えられる．さらに，振動数解析の結果から，構造 3 は負(虚数)の振動数を1つも持たないことが明らかにされたことから(負の振動数を持つということは，その振動に関係する力の定数が負であることを意味する)，この構造がポテンシャルエネルギー面の極小点(global minimum)であることもわかる．しかし，Gibbs自由エネルギーに，溶媒和のエネルギーを加えて結合エネルギーを計算すると，構造 3 より構造 6 の方が安定となることがわかる．溶媒和のエネルギーは分子の空間的な「拡がり具合」に関係し，同じ分子では空間的に拡がり大きい分子ほど溶媒和によ

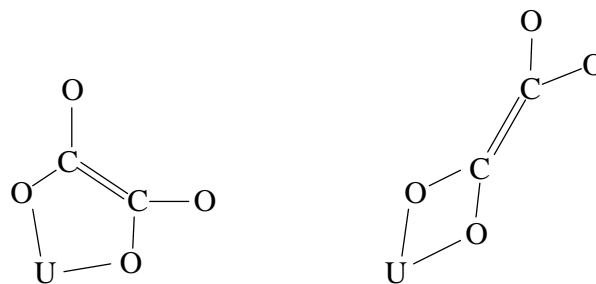


Fig.1 Schematic views of globally (left) and locally (right) bidentate coordination of oxalic acid to uranium.

る安定化は小さくなる．構造 1 のような“global bidentate”の分子ではシュウ酸配位子の最外酸素がウランの比較的近くに存在するため，分子の大きさは小さくなり，したがって溶媒和による安定化エネルギーは大きくなる(-554.54kcal/mol)．しかし，“local bidentate”の分子では，配位子の最外酸素がウランから遠くに位置するために，分子の大きさは大きくなり，さらにシュウ酸がねじれてウランに配位している場合(構造 3)には分子の空間的拡がりにより大きくなって，溶媒和による安定化エネルギーは比較的小さくなる(-527.26kcal/mol)．5 配位の構造 7 は 6 配位の場合よりも空間的に拡がりを持った大きな分子となるため，溶媒和による安定化はさらに小さくなる(-509.76kcal/mol)．このように，同じ分子でも，配位構造の違いにより，溶媒和のエネルギーに 45kcal/mol もの差があることから，構造の安定性には，溶媒和のエネルギーがきわめて大きな役割を果たしていることがわかる．

以上のように，量子化学計算から溶液中の $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ の構造として構造 6 が最も安定であることが明らかにされた． NH_4^+ と $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ を含む結晶中の $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ の構造としては構造 5 が最も安定であることが知られており[16]，また構造 5 と構造 6 が結合エネルギーの差が 1.3kcal/mol しかないことを考えると，本研究の計算結果は妥当なものであるということが出来る．しかしながら構造 1-6 すべてが，エネルギー差 10kcal/mol 以内であることから考えると，実際の溶液中で構造 1-6 のどれが最も安定であるかを決めるのは難しいとも考えられる．

Table 3 Aqueous thermochemistries of $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ in water at $T = 298.15\text{K}$ and $p = 1\text{atm}$ at B3LYP level of theory. Structures 1 to 7 correspond to those in Fig.2.

Structure	SCF energy (hartree)	Gibbs free energy (hartree)	PCM energy (kcal/mol)	Total binding energy in solution ¹⁾ (kcal/mol)	Number of imaginary frequency ²⁾
1	-1333.3962	-1333.3656	-554.54	+4.8	3
2	-1333.4148	-1333.3863	-536.37	+9.8	3
3	-1333.4319	-1333.4079	-527.26	+5.5	0
4	-1333.4125	-1333.3868	-541.65	+4.3	2
5	-1333.4066	-1333.3809	-548.36	+1.3	2
6	-1333.4133	-1333.3889	-544.64	0.0	1
7	-1333.4152	-1333.3897	-509.76	+34.4	2

1) binding energy relative to Structure 6

2) all imaginary frequencies are in the range $-100\text{cm}^{-1} \sim 0\text{cm}^{-1}$

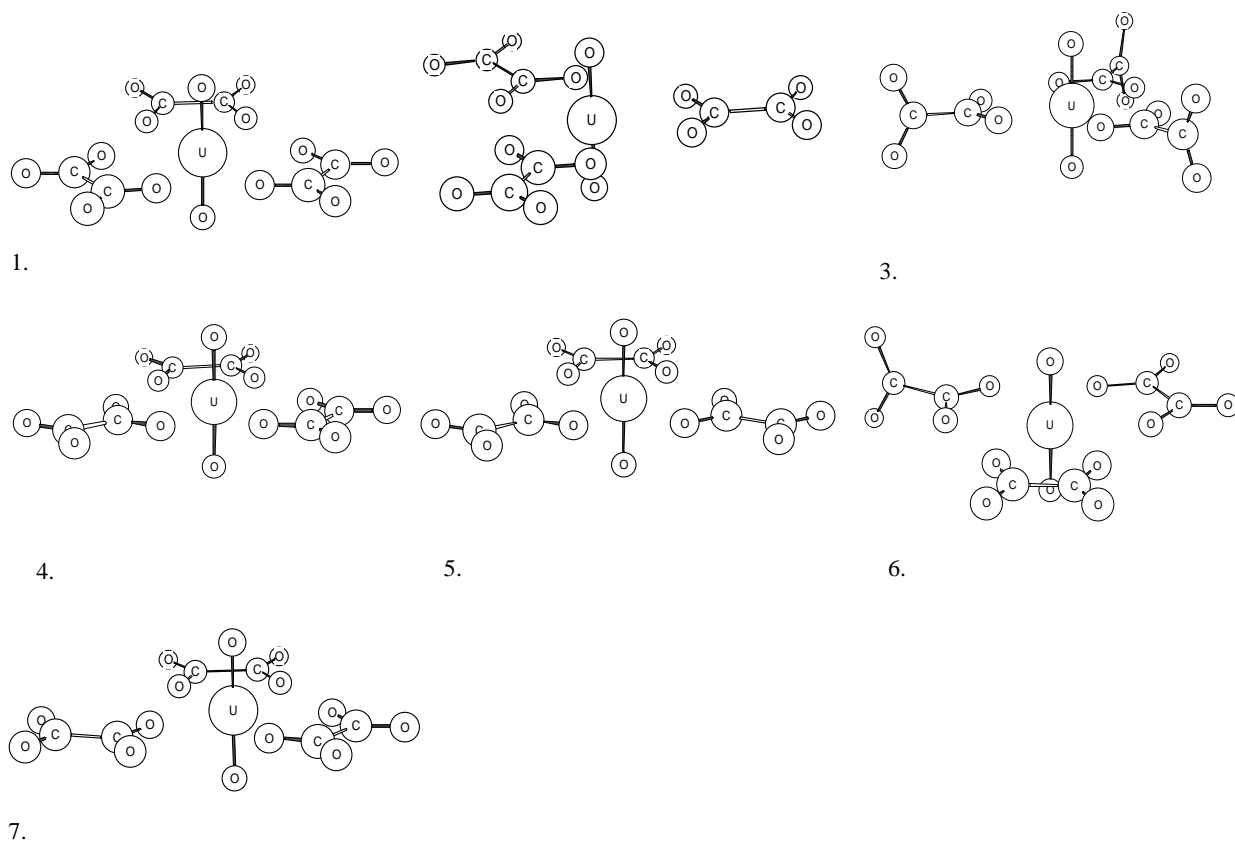


Fig.2 Perspective views of seven $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ isomers. Uranium in structures 1 to 6 are six-coordinated. Oxalate ligands in structure 1 are globally bidentate, in structures 2 and 3 locally bidentate, and structures 4 to 6 have both global and local bidentate coordination. Uranium in structure 7 is five-coordinated, and bounds to one monodentate and two globally bidentate oxalate ligands.

4 ギ酸錯体および酢酸錯体

ウラニルイオンはギ酸イオン(HCOO^-)および酢酸イオン(CH_3COO^-)と錯形成し、それぞれについて 1:1 錯体の存在が知られている。最近の EXAFS による測定では、ウラニルイオンとギ酸イオンの 1:1 錯体ではギ酸イオンはウランに単座配位し U-O(カルボキシル基の酸素)の結合距離は 2.37 Å, 酢酸との 1:1 錯体では酢酸イオンはウランと二座配位し U-O(カルボキシル基の酸素)の結合距離が 2.46 Å となることが知られている[17]。同じカルボン酸で、カルボキシル基の炭素への結合が H と CH_3 と異なるだけで、このような配位の違いが起きる理由について考察をおこなった。

まず、ギ酸イオン、酢酸イオンそれぞれについて、Mulliken の電子密度解析により実効電荷の分布を調べた。その結果を Fig.3 に示す。Fig.3 より、ギ酸イオン、酢酸イオンのカルボキシル基の酸素の実効電荷はそれぞれ $-0.56e$, $-0.58e$ とほとんど違いが見られないことから、配位の違いを実効電荷の違いにより説明することは困難であることがわかる。

Pyykko らは[18]ウラニル硝酸錯体におけるウラニルと硝酸配位子との結合について、ウラニルイオンの LUMO(最低空軌道)と硝酸イオンの HOMO(最高被占軌道)

の相互作用に基づくものだと説明している。ウラニルイオンとカルボン酸の相互作用についても同様の説明を試みた。Fig.4 にギ酸イオン(HCOO^-)および酢酸イオン(CH_3COO^-)の HOMO とウラニルイオンの LUMO の軌道の形を示す。この図より、ギ酸イオンと酢酸イオンで、カルボキシル基の部分の HOMO の電子雲の拡がり方に大きな違いが見られることがわかる。ギ酸イオンの HOMO はカルボキシル基の酸素の $2p_x$ 軌道が主成分であるのに対して、酢酸イオンの HOMO はカルボキシル基の酸素の $2p_x$, $2p_y$ の混成軌道が主成分である。一方、ウラニルイオンの LUMO は $5f$ 軌道が主成分である。配位は、電子雲の拡がりが大きくなるような形で起きることから、ウラニルイオンとカルボン酸の相互作用を HOMO/LUMO の相互作用と考えれば、ギ酸イオンはウランに単座配位し、酢酸イオンはウランに二座配位することの定性的な説明がつく。

5 おわりに

本研究では、量子化学計算を用いて、ウラニルイオンといくつかのカルボン酸の相互作用について調べた。エントロピーの項(TS)と溶媒和のエネルギーを取り入れたエネルギー計算を行うことで、錯体の最も安定な構造を求めることが原理的には可能である。しかし、溶液中のエ

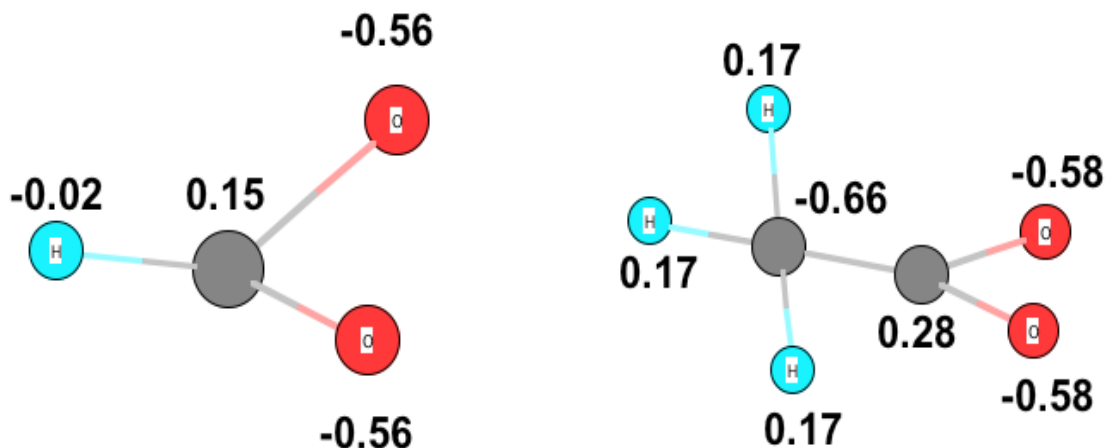


Fig.3 Atomic charges of HCOO^- (left) and CH_3COO^- (right) ions obtained by Mulliken population analysis.

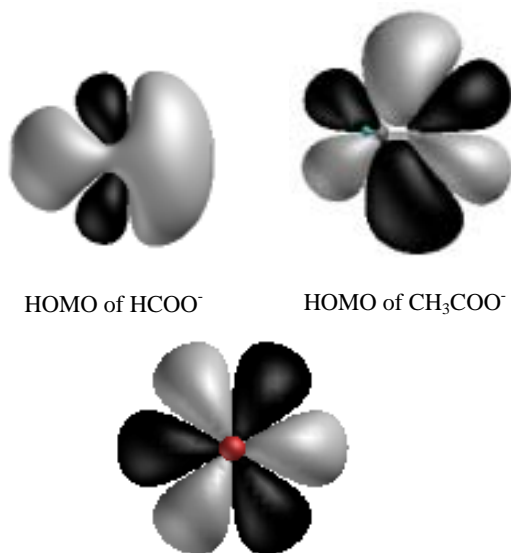


Fig. 4 The Molecular Orbital Surfaces of the HOMO (highest occupied molecular orbital) of HCOO^- and CH_3COO^- and the LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) of UO_2^{2+} .

エネルギー計算の精度はそれほど高くないことから、エネルギー差が10kcal/mol以内の分子がいくつか存在する場合には、どの構造が最安定かを決定づけるのは事実上困難であると考えられる。しかしながら、量子化学計算を用いることで、構造についてのおおまかな知見を得ることができるほか、安定性にどの項が大きな影響を与えているかについての知見を得ることも可能である。

量子化学計算を用いることのもうひとつの大きな特徴は、実験的手法(EXAFS など)との比較で述べることができる。EXAFSが1次元的な構造の情報しか与えないのに対して、量子化学計算では3次元的な構造の情報を得ることができる。さらに、EXAFSでは結合の性質までを理解することはできないのに対し、量子化学計算では結

合の強さやその性質を定量的な値として得ることができ、このため、ウラニルイオンとカルボン酸の相互作用について、より定性的な理解を深めていくには、量子化学的手法と実験的手法を組み合わせられた研究を行っていくことが重要となってくると考えられる。

6 謝辞

本研究の計算の一部は、ドレスデン工科大学のスーパーコンピュータOrigin2000およびそのライブラリープログラム Gaussian 98 を用いて行った。

参考文献

- [1] OECD/NEA: Speciation, Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, OECD Publications, Paris (2002).
- [2] Moll, H., Denecke, M.A., Jalilvand, F., Sandstrom, M., Grenthe, I.: Structure of the Aqua Ions and Fluoride Complexes of Uranium(IV) and Thorium(IV) in Aqueous Solution an EXAFS Study. *Inorg.Chem.***38**, 1795-1799 (1999).
- [3] Rothe, J., Denecke, M.A., Neck, V., Muller, R., Kim, J.I.: XAFS Investigation of the Structure of Aqueous Thorium(IV) Species, Colloids, and Solid Thorium(IV) Oxide/Hydroxide. *Inorg.Chem.***41**, 249-258 (2002).
- [4] Sandstrom, M., Persson, I., Jalilvand, F., Lindquist-Reis, P., Spangberg, D., Hermansson, K.: Hydration of some large and highly charged metal ions. *J.Synchrotron Rad.* **8**, 657-659 (2001).
- [5] Antonio, M.R., Soderholm, L., Williams, C.W., Blaudeau, J.-P., Bursten, B.E.: Neptunium Redox Speciation. *Radiochim. Acta* **89**, 17-25 (2001)
- [6] Rao, L.F., Jiang, J., Zanonato, P.L., Bernardo,

- P.D. , Bismondo , A. , Garnov , A.Yu.: Complexation of Uranium(VI) with Malonate at Variable Temperatures. *Radiochim. Acta* , submitted.
- [7] 木原寛 , 内田希 , 生田茂: 分子軌道法 , 講談社サイエンティフィック , 東京 (1994).
- [8] Gaussian 98 (Revision A.9) , Frisch , M.J. , et al. , Gaussian , Inc. , Pittsburgh PA , 1998.
- [9] 日本化学会 編: 季刊化学総説 No.25 溶液の分子論的描像 , 学会出版センター , 東京 , pp.214 (1995).
- [10] Hehre , W.J. , Radom , L. , Schleyer , P.v.R. , Pople , J.A.: *Ab initio Molecular Orbital Theory* , Wiley Interscience , New York (1986).
- [11] Sandberg , L. , Edholm , O.: Nonlinear response effects in continuum models of the hydration of ions. *J.Chem.Phys.* **116** , 2936-2944 (2002).
- [12] Stefanovich , E.V. , Truong , T.N.: Optimized atomic radii for quantum dielectric continuum solvation models. *Chem.Phys.Lett.* **244** , 65-74 (1995).
- [13] 大瀧仁志: イオンの水和 , 共立出版 , 東京 (1990).
- [14] Tsushima S. , Yang T.X. , Suzuki A.: Theoretical Gibbs Free Energy Study of $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ and its Hydrolysis Products. *Chem. Phys.Lett.* **334** , 365-373 (2001).
- [15] 米澤貞次郎 , 永田親義 , 加藤博史 , 今村詮 , 諸熊奎治: 量子化学計算入門 , 化学同人 , 京都 (1964).
- [16] Leciejewicz J. , Alcock N.W. , Kemp T.J.: Carboxylato Complexes of the Uranyl Ion: Effects of Ligand Size and Coordination Geometry upon Molecular and Crystal Structure. *Structure and Bonding* Vol.82 , Springer-Verlag , Berlin , pp.43-84 (1995).
- [17] Rossberg , A.: unpublished work.
- [18] Pyykko , P. , Li , J. , Runeberg , N.: Quasirelativistic Pseudopotential Study of Species Isoelectronic to Uranyl and Equatorial Coordination of Uranyl. *J.Phys.Chem.* **98** , 4809-4813 (1994).