

锕系金属(铀和镅)内嵌硼球烯的理论研究

张乃心^{1,2}, 王聪芝^{2,*}, 赵玉宝^{1,*}, 石伟群²

1. 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 中国科学院 高能物理研究所 核能放射化学实验室, 北京 100049

摘要:最近发现的全硼富勒烯(硼球烯, $D_{2d} B_{40}^{-/0}$), 开启了硼球烯化学研究的新篇章。类似于富勒烯, 金属掺杂也是硼球烯修饰和功能化重要途径。本工作采用密度泛函理论预测了一系列锕系金属掺杂硼球烯 $[An@B_{39}]^{n+}$ ($An=U, n=3; An=Cm, n=2$)。理论计算表明, 这些硼球烯均为稳定的金属内嵌硼球烯, 其中 $[U@B_{39}]^{3+}$ 的能量最低, 结构具有 C_3 对称性, 而 $[Cm@B_{39}]^{2+}$ 为 C_1 结构。成键性质分析表明, $[U@B_{39}]^{3+}$ 和 $[Cm@B_{39}]^{2+}$ 均存在 σ 和 π 离域键。另外 $[An@B_{39}]^{n+}$ 中 U-B 键的共价相互作用强于 Cm-B 键, 且 $[U@B_{39}]^{3+}$ 较 $[Cm@B_{39}]^{2+}$ 更稳定。因此, An-B 键的共价特征对于这些锕系金属内嵌硼球烯的形成是必不可少的。本工作扩展了硼球烯体系, 并为新型稳定金属内嵌硼球烯的设计提供了理论线索。

关键词: 硼团簇; 锕系元素; 硼球烯; 密度泛函理论

中图分类号: O6-041 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)05-0549-09

doi: 10. 7538/hhx. 2022. YX. 2021037

Theoretical Studies on Actinides(U and Cm) Endohedral Borospherenes

ZHANG Nai-xin^{1,2}, WANG Cong-zhi^{2,*}, ZHAO Yu-bao^{1,*}, SHI Wei-qun²

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001;

2. Laboratory of Nuclear Energy Chemistry, Institute of High Energy Physics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Abstract: The recently discovered all-boron fullerene($D_{2d} B_{40}^{-/0}$) opened a new chapter in borospherene chemistry. Similar to fullerenes, metal doping is also an important way for modification and functionalization of borospherenes. This work predicts a series of stable actinide metal-doped borospherenes $[An@B_{39}]^{n+}$ ($An=U, n=3; An=Cm, n=2$) by using density functional theory. Theoretical calculations show that these borospherenes are all endohedral borospherenes, among which the lowest energy structures of $[U@B_{39}]^{3+}$ has C_3 symmetry, while $[Cm@B_{39}]^{2+}$ is a C_1 structure. Bonding nature analysis shows that delocalized σ and π bonds exist in $[U@B_{39}]^{3+}$ and $[Cm@B_{39}]^{2+}$. In addition, the covalent interaction of the U-B bond in $[An@B_{39}]^{n+}$ is stronger than that of the Cm-B bond. Therefore, the covalency in the An-B bonds may be essential for the formation of these metal-doped borospherenes. This work expands the borospherenes system and provides theoretical clues for the design of novel stable metal endohedral borospherenes.

Key words: boron cluster; actinide; borospherene; density functional theory

收稿日期: 2021-04-20; 修订日期: 2022-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(12175269)

* 通信联系人: 王聪芝, 赵玉宝

在 C_{60} ^[1] 被发现后不久,第一例金属内嵌富勒烯 $La@C_{60}$ ^[2] 被报道。随后,一系列金属内嵌富勒烯相继被研究,包括碱金属、碱土金属、过渡金属、镧系元素和锕系元素等^[3-11]。

硼是元素周期表中碳的相邻元素,具有独特的缺电子特性。与碳相似,硼团簇是否可以形成球形空心结构引起了相关研究者的极大兴趣。2007年,Szwacki等^[12]通过理论研究预测 B_{80} 具有笼状结构,但随后 Zhao等^[13]研究发现核壳结构 B_{80} 的能量低于空心笼结构。此后,人们对各种各样的硼团簇进行了大量的理论和实验研究^[13-22]。在过去的几十年中,借助于光电子能谱和先进理论计算,硼团簇的种类和结构被不断丰富。2014年,美国布朗大学王来生和国内合作者^[23]首次通过光电子能谱观测到笼状全硼富勒烯(硼球烯, $D_{2d} B_{40}^{-/0}$, borospherene)。硼球烯的发现,标志着硼团簇由二维结构演变为三维结构,这是硼化学史上的重大突破。随后,他们又发现了一系列不同尺寸的硼球烯^[24]。在2015年,他们通过光电子能谱和理论计算对 B_{35} 进行了系统地研究,发现这是一类新型的手性硼球烯^[25]。这些硼球烯遵循硼团簇中普遍存在的 σ 和 π 双离域键合模式^[25-27]。

与富勒烯相似,硼球烯也可以通过掺杂金属原子进行化学修饰和功能化。例如,2015年首次报道的碱土金属掺杂硼球烯(MB_{40} , $M=Be, Mg, Ca$ 和 Sr),密度泛函理论预测 $Ca@B_{40}$ 和 $Sr@B_{40}$ 的最稳定结构为内嵌硼球烯结构^[28]。此后相关理论研究表明,过渡金属和镧系元素也可以掺杂到硼球烯中。例如,对镧系元素掺杂的硼团簇 $M@B_n$ ($M=Eu, Gd, n=38, 40$) 的理论计算预测了三个内嵌硼球烯 $Gd@B_{38}$ 、 $Eu@B_{40}$ 和 $Gd@B_{40}$, 这是第一个基于镧系元素的金属内嵌硼球烯的研究工作^[29]。另外,这些金属掺杂硼球烯一般比较稳定,具有较高的形成能和较大的最高占据轨道(HOMO)-最低空轨道(LUMO)能隙^[29]。除了碱土金属、过渡金属和镧系元素外,锕系元素也可掺杂于硼球烯形成稳定的锕系金属内嵌硼球烯。2018年报道的铀内嵌硼球烯 $U@B_{40}$ ^[30] 是第一例锕系掺杂硼球烯。理论研究发现, $U@B_{40}$ 具有闭壳层单重态的电子结构,并且符合32电子规则。随后一系列锕系金属掺杂的硼球烯被报道,例如 AnB_n ($An=U, Th, n=36, 38$ 和 40)^[31], 其中 $U@B_{36}$ (C_{2h}) 和 $Th@B_{38}$ (D_{2h}) 具有几乎完美的内嵌硼球烯结构,而且稳定性很高。对于已报道锕

系金属掺杂硼团簇 AnB_{12} ($An=Th-Cm$)^[32] 和 AnB_{24} ($An=Th-Cm$)^[33], 由于硼原子数相对较少,笼状结构不是其最稳定结构。最近,本课题组通过系统的理论计算研究了一系列手性锕系元素(锕和钷)内嵌硼球烯^[34]。

尽管如此,目前锕系金属掺杂硼球烯方面的研究还相对较少。考虑到硼球烯种类丰富,而且尺寸各异,若将不同的锕系金属掺杂到不同尺寸的硼球烯中,有望得到稳定的锕系内嵌硼球烯。在本工作中,基于硼球烯 B_{39}^- , 拟采用密度泛函理论(DFT)方法,系统地探讨一系列铀和钷内嵌硼球烯 $[An@B_{39}]^{n+}$ ($An=U, n=3; An=Cm, n=2$), 其中 U 和 Cm 考虑了它们在固体中常见的氧化态(+4 和 +3), 研究结果将有助于深入理解金属掺杂硼球烯体系的结构和性质,同时可为新型稳定硼球烯的设计和开发提供理论基础。

1 计算方法

对于所有 $[An@B_{39}]^{n+}$ 体系,使用 Gaussian 16 软件包进行结构优化^[35]。采用 DFT 理论方法中的 PBE0^[36] 杂化密度泛函进行几何优化。对于锕系金属原子(U 和 Cm),使用准相对论小核赝势 ECP60MWB 以及相应的 ECP60MWB-SEG 基组^[37-38]。对于硼原子,采用 6-311+G* 基组。已有研究表明,在 PBE0/6-311+G*/RECP 理论水平下研究硼团簇体系能够得到合理的结果^[31, 39-40]。为了验证 $[An@B_{39}]^{n+}$ 优化所得结构为势能面上的极小值,在 PBE0/6-311+G*/RECP 理论水平下进行了谐振频率计算,并且在相同的理论水平下考虑了所有结构的零点能(ZPE)校正。使用 Multiwfn 3.7 软件^[41],采用适应性自然密度划分(AdNDP)^[42] 和分子中原子的量子理论(QTAIM)方法^[43] 分析了 $[An@B_{39}]^{n+}$ 的化学键。分子轨道(MO)的成分分析^[44]、Hirshfeld 布居^[45] 和 Voronoi 变形密度布居(VDD)^[46] 分析也是通过 Multiwfn 3.7 软件^[41] 分析得到。

2 结果与讨论

2.1 $[An@B_{39}]^{n+}$ 的几何结构

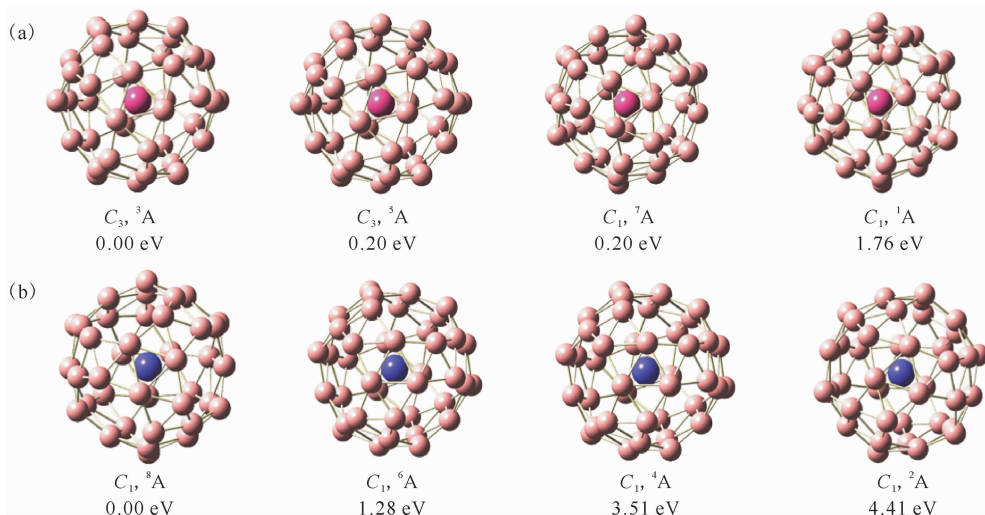
对于每个 $[An@B_{39}]^{n+}$ 体系,以文献[47]报道的 $[Ca@B_{39}]^+$ 的最稳定结构(具有 C_3 对称性)为初始结构进行几何优化。在 PBE0/6-311+G*/RECP 理论水平下优化了所有 $[An@B_{39}]^{n+}$ 的结构,所有体系均计算了不同自旋态。对于 $[U@B_{39}]^{3+}$,

考虑了单重态、三重态、五重态和七重态; 而对于 $[Cm@B_{39}]^{2+}$, 则考虑了二重态、四重态、六重态和八重态。因此, 每个体系计算得到了四个异构体。

图 1 列出了 $[U@B_{39}]^{3+}$ 和 $[Cm@B_{39}]^{2+}$ 的所有异构体的结构和相对能量。与预期结果一致, $[An@B_{39}]^{n+}$ 的能量最低异构体均为内嵌硼球烯结构。 $[U@B_{39}]^{3+}$ 的最稳定结构为三重态, 且具有 C_3 对称性; 而 $[Cm@B_{39}]^{2+}$ 为八重态, 且不具有对称性(C_1)。 $[U@B_{39}]^{3+}$ 与 $[Cm@B_{39}]^{2+}$ 的对称性不同, 这可能是由于 U 和 Cm 不同的原子半径导致的。对于每个体系的最稳定结构, 硼笼在顶部和底部均为六边形孔洞, 而在腰部具有四个七边形孔洞。与 B_{39} 类似, 整个硼笼由 46 个硼三角形组成。

2.2 $[An@B_{39}]^{n+}$ 的成键性质分析

$[An@B_{39}]^{n+}$ 体系中 An-B 键距、中心金属原子上的原子电荷(Q_{An})以及单电子最高占据轨道(SOMO)/HOMO-LUMO 能隙列入表 1。由表 1 可知, 在 DFT-PBE0 理论水平下优化得到的 $[U@B_{39}]^{3+}$ 最稳定结构中, U-B 键的距离为 2.86~3.43 Å (1 Å = 0.1 nm), 并且平均键距为 3.15 Å。对于 $[Cm@B_{39}]^{2+}$, 最短和最长的 Cm-B 键距分别为 2.80 Å 和 3.68 Å, 平均键距(3.24 Å)较 U-B 键稍长。对于所有体系, An-B 键距均大于 U(1.70 Å)、Cm(1.66 Å)和 B(0.85 Å)的共价单键半径之和^[48]。这些较长的键距表明, $[An@B_{39}]^{n+}$ 可能存在多中心离域键^[49]。



浅粉色、粉色和紫色球体分别代表 B、U 和 Cm 原子

(a)—— $[U@B_{39}]^{3+}$, (b)—— $[Cm@B_{39}]^{2+}$

图 1 优化得到的 $[An@B_{39}]^{n+}$ 异构体的结构图和相对能量

Fig. 1 Optimized geometrical structures of $[An@B_{39}]^{n+}$ and relative energy

表 1 $[An@B_{39}]^{n+}$ 体系中 An-B 键距、中心金属原子上的原子电荷(Q_{An})以及 SOMO/HOMO-LUMO 能隙

Table 1 An-B bond distance of $[An@B_{39}]^{n+}$, atomic charge(Q_{An}) on central metal atom and SOMO/HOMO-LUMO gap

硼团簇	An-B 键距/Å	$Q_{An}/a. u.$		SOMO/HOMO-LUMO 能隙/eV	
		VDD	Hirshfeld	α	β
$[U@B_{39}]^{3+}$	2.86~3.43(3.15)	0.491	0.577	2.55	2.85
$[Cm@B_{39}]^{2+}$	2.80~3.68(3.24)	0.441	0.512	2.94	3.05

注: 括号内数据为平均值

为了评估 $[An@B_{39}]^{n+}$ 的电荷重排, 在 PBE0/6-311+G*/RECP 理论水平下进行了 VDD^[46] 和 Hirshfeld^[50] 电荷分析(表 1)。Hirshfeld 电荷受

基组的影响较小, 具有很强的物理意义并且计算速度较快^[50], 而 VDD 电荷主要用于描述化学键导致的电荷的流动^[51]。 $[U@B_{39}]^{3+}$ 的中心金属

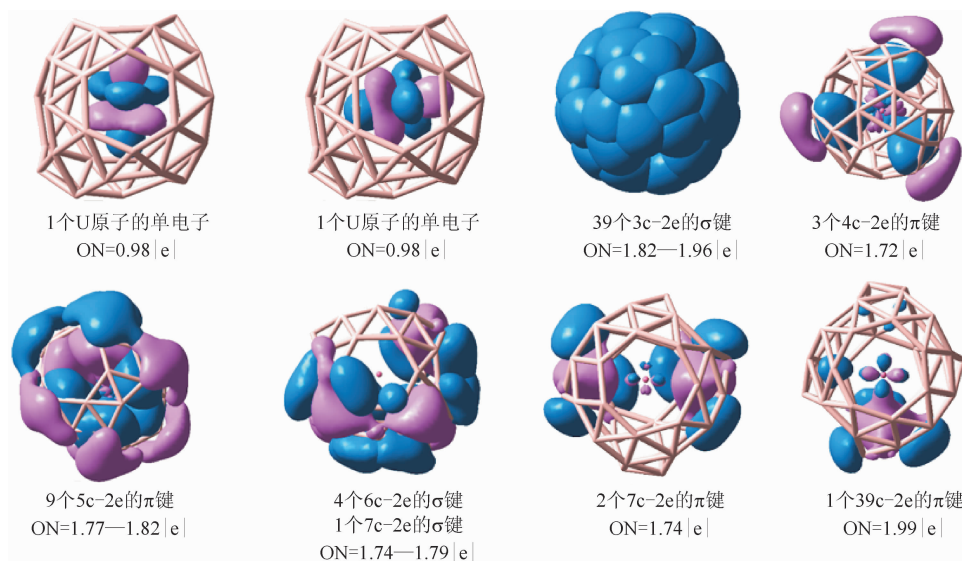
原子上的 VDD 和 Hirshfeld 电荷分别为 0.491 a. u. 和 0.577 a. u., 而 $[\text{Cm}@B_{39}]^{2+}$ 的相应值为 0.441、0.512 a. u.。这表明存在从 U 或 Cm 到 B_{39} 笼的电荷转移, 这与 B 具有较高的电负性一致。如表 1 所示, 在 PBE0/6-311+G*/RECP 理论水平下, 计算了 SOMO/HOMO 与 LUMO 之间的能隙。 $[\text{An}@B_{39}]^{n+}$ 的 SOMO/HOMO-LUMO 能隙相对较大, 说明这些体系均比较稳定。

为了深入地了解内嵌的锕系金属原子与硼笼之间的相互作用, 在 PBE0/6-311+G*/RECP 理论水平下对 $[\text{An}@B_{39}]^{n+}$ 进行了 AdNDP 分析 (图 2)。AdNDP 分析在硼团簇体系中得到了广泛的应用^[25,27,47,52-55], 主要用于揭示体系中的多中心离域键, 并可以获得相应的多中心轨道^[42]。 $[\text{U}@B_{39}]^{3+}$ 配合物具有 59 对自旋成对的价电子和两个单电子, 根据 AdNDP 分析 (图 2), 体系中共有 59 个离域的 σ 键和 π 键。其中包括 39 个 3c-2e σ 键位于 39 个 B_3 三角形上, 4 个 6c-2e σ 键, 以及 1 个 7c-2e σ 键。此外, 在体系中, 同时存在 3 个 4c-2e π 键、9 个 5c-2e π 键、2 个 7c-2e π 键和 1 个 39c-2e π 键, 这些离域 π 键显示了锕系金属与硼原子之间的相互作用。因此, $[\text{U}@B_{39}]^{3+}$ 的 120 个价电子中有 118 个价电子参与离域的 σ 键或 π 键。同样, 分析发现 $[\text{Cm}@B_{39}]^{2+}$ 125 个价电子中 118 个价电子参与了离域的 σ 键或 π 键。如上所述, 所有这些锕系硼球烯体系均存在 σ 和

π 离域键, 并且锕系金属内嵌硼球烯中金属与硼笼之间存在共价相互作用。

在 PBE0/6-311+G*/RECP 理论水平下, 采用 QTAIM 分析进一步探讨 $[\text{An}@B_{39}]^{n+}$ 的成键性质。QTAIM 基于波函数分析, 具有明确的数学意义, 并且对基组敏感性低^[56]。QTAIM 分析中, 在两个原子之间的键临界点 (BCP) 处, 成键性质可以通过电子密度 (ρ) 和拉普拉斯电子密度 ($\nabla^2\rho$) 以及能量密度 (H) 来反映。通常, 在 BCP 处, $\rho > 0.20$ a. u., 且 $\nabla^2\rho$ 为负值时, 化学键为共价键; 若 $\rho < 0.10$ a. u., $\nabla^2\rho$ 为正值, 则表示闭壳层非共价相互作用 (离子键、范德华相互作用和氢键等)。 H 为负值时, 表示共价相互作用, 其大小反映了键的共价程度。在 BCP 处, $H < 0$ 和 $\nabla^2\rho > 0$ 对应部分共价相互作用^[57-58]。 $[\text{An}@B_{39}]^{n+}$ 的 QTAIM 分析结果列入表 2。由表 2 可知: 对于 $[\text{U}@B_{39}]^{3+}$, 计算得到 6 个 BCPs, 而 $[\text{Cm}@B_{39}]^{2+}$ 仅有 3 个 BCPs, 表明 $[\text{An}@B_{39}]^{n+}$ 中锕系原子和硼原子之间存在相互作用, 且 U-B 相互作用更强。 $[\text{U}@B_{39}]^{3+}$ 和 $[\text{Cm}@B_{39}]^{2+}$ 的 ρ 值均非常小, 表明其共价相互作用较弱。尽管 $[\text{An}@B_{39}]^{n+}$ 的 $\nabla^2\rho$ 均为正值, 但是其 H 值均为负。因此, $[\text{An}@B_{39}]^{n+}$ 中的 An-B 键为部分共价相互作用。另外, $[\text{U}@B_{39}]^{3+}$ 的 H 值比 $[\text{Cm}@B_{39}]^{2+}$ 的更负, 也表明 U-B 键较强。

电子局域函数 (ELF) 是一种广泛用于测量电



ON 为占据数

图 2 $[\text{U}@B_{39}]^{3+}$ 的 AdNDP 分析

Fig. 2 AdNDP analysis of $[\text{U}@B_{39}]^{3+}$

表 2 $[\text{An}@B_{39}]^{n+}$ 的 QTAIM 分析
Table 2 QTAIM analysis of $[\text{An}@B_{39}]^{n+}$

硼团簇	BCP	$\rho/a. u.$	$H/a. u.$	$\nabla^2\rho/a. u.$	电子局域函数(ELF)/a. u.
$[\text{U}@B_{39}]^{3+}$	1	0.035 16	-0.004 75	0.069 06	0.196 11
	2	0.034 85	-0.004 80	0.071 30	0.182 91
	3	0.034 85	-0.004 80	0.071 30	0.182 91
	4	0.035 16	-0.004 76	0.069 06	0.196 13
	5	0.035 16	-0.004 75	0.069 06	0.196 12
	6	0.034 86	-0.004 80	0.071 30	0.182 89
$[\text{Cm}@B_{39}]^{2+}$	1	0.035 76	-0.004 70	0.077 86	0.176 35
	2	0.035 75	-0.004 70	0.077 86	0.176 14
	3	0.035 78	-0.004 71	0.077 82	0.176 56

子局域化程度的函数^[59]。电子在特定区域中的定域程度越高,内部电子越难以使其区域离域,并且相应地,外部电子越难以进入^[44]。ELF 值越高,电子定域的程度越高,表明所涉及的电子具有共价键^[60]。如表 2 所示,U-B 键显示出比 Cm-B 键更大的 ELF 值,表明铀内嵌硼球烯的共价键成分更高。

前线轨道(FMO)理论指出,HOMO 的能级越高,电子成为亲电位点的可能性就越大^[44]。在 PBE0/6-311+G*/RECP 理论水平下,对 $[\text{An}@B_{39}]^{n+}$ 进行了 MO 分析,结果示于图 3。根据 MO 分析,对于 $[\text{U}@B_{39}]^{3+}$, MOs (HOMO-1(a)、HOMO-2(e)、

HOMO-3(e)和 HOMO-4(a))为 U-B 成键轨道,主要是由 U 5f 和 B 2p 轨道贡献而成。而轨道 SOMO(e)和 SOMO-1(e)基本是由 B 2p 轨道的相互作用引起的。另外, $[\text{U}@B_{39}]^{3+}$ 的 MO 的组成要大于 $[\text{Cm}@B_{39}]^{2+}$ 的。例如, $[\text{U}@B_{39}]^{3+}$ 的 HOMO-1(a)、HOMO-2(e)和 HOMO-3(e)的 U-B 键 U 5f 轨道贡献成分分别为 23%、27%和 27%,比 $[\text{Cm}@B_{39}]^{2+}$ 的 Cm-B 成键轨道 SOMO-3(a)、SOMO-4(a)和 SOMO-5(a)的 5f 轨道成分(5%、15%和 15%)大得多。此外,如图 3 所示, $[\text{U}@B_{39}]^{3+}$ 的轨道能级总体比 $[\text{Cm}@B_{39}]^{2+}$ 的轨道能级低,这表明 U-B 键的相互作用比 Cm-B 键更强。当然,另一方面,

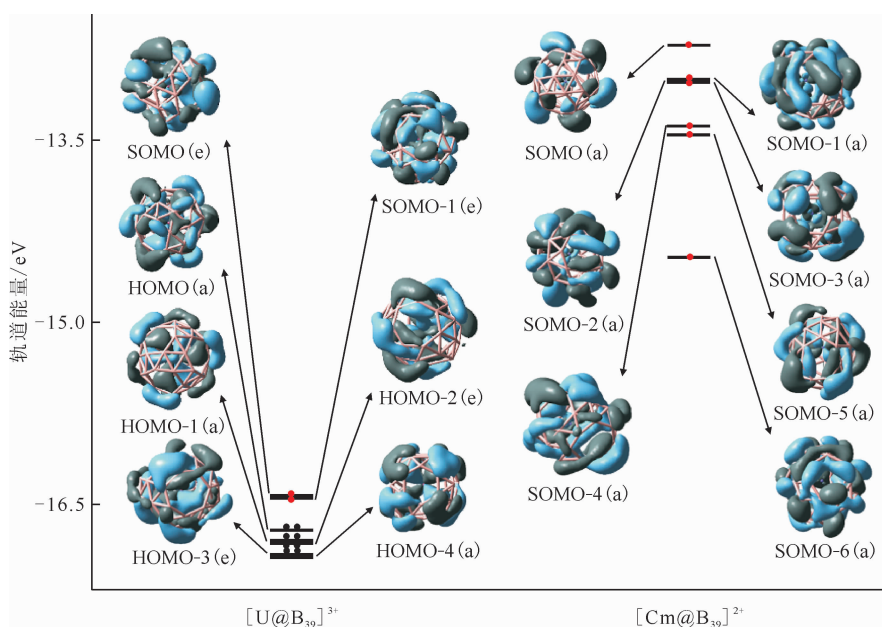


图 3 $[\text{An}@B_{39}]^{n+}$ 的前线分子轨道图

Fig. 3 Frontier molecular orbitals of $[\text{An}@B_{39}]^{n+}$

因为 $[U@B_{39}]^{3+}$ 团簇相较 $[Cm@B_{39}]^{2+}$ 团簇多了一个正电荷,从而其也有利于具有能量更低的前线分子轨道。因此,在这些锕系金属内嵌硼球烯中,锕系元素和硼原子之间存在直接相互作用,并且U-B键比 Cm-B 键具有更强的共价相互作用,这与前述分析结果一致。

根据文献[61]报道,结合红外(IR)光谱和第一性原理计算是表征团簇的有效方法。在PBE0/6-311+G*/RECP理论水平下对 $[An@B_{39}]^{n+}$ 进行了振动频率分析并模拟了体系的红外光谱(图4)。为了进行比较,在相同的理论水平下计算了 C_3B_{39} 的红外光谱。如图4所示, $[U@B_{39}]^{3+}$ 在 $625, 1043$ 和 1248 cm^{-1} 具有3个主要的IR峰,与 C_3B_{39} ($537, 1035$ cm^{-1} 和

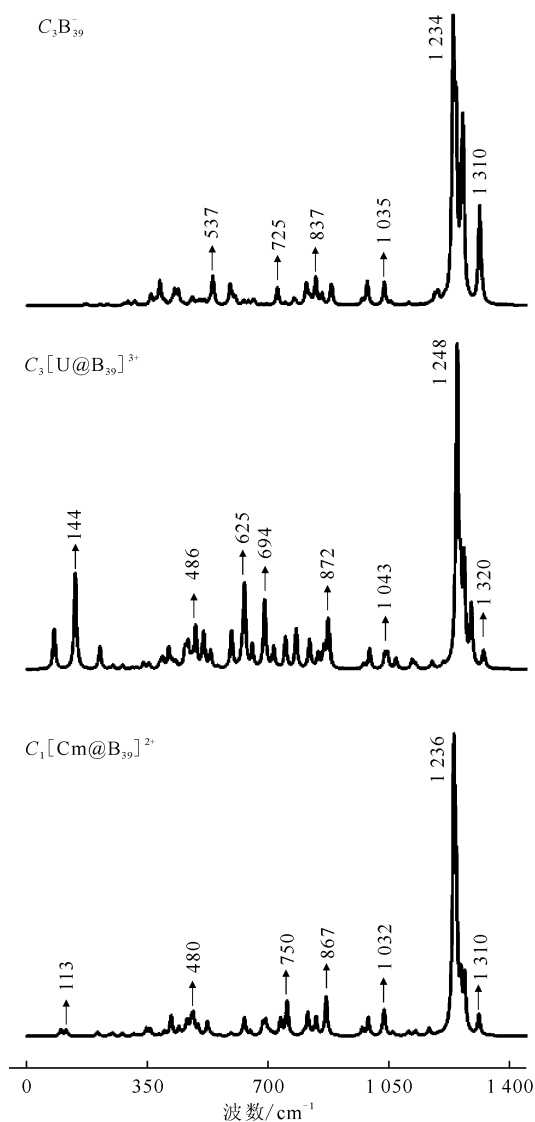


图4 理论模拟的 $[An@B_{39}]^{n+}$ 红外光谱

Fig. 4 Simulated infrared spectra of $[An@B_{39}]^{n+}$

1234 cm^{-1})相似。与 $[U@B_{39}]^{3+}$ 类似, $[Cm@B_{39}]^{2+}$ 也显示了相似的红外特征峰,这表明所有 $[An@B_{39}]^{n+}$ 结构中硼笼均基本保持了 B_{39} 的光谱特征。通过对比模拟的红外光谱,在 $[An@B_{39}]^{n+}$ 中也发现了 144 cm^{-1} 以下的IR峰,这对应于锕系金属原子和硼原子之间的红外振动频率,证明An-B之间的共价相互作用。对于模拟的 $[An@B_{39}]^{n+}$ 拉曼光谱(图5), $[U@B_{39}]^{3+}$ 和 $[Cm@B_{39}]^{2+}$ 的特征峰均与 C_3B_{39} 非常接近,而且均能观测到An-B键的振动峰。

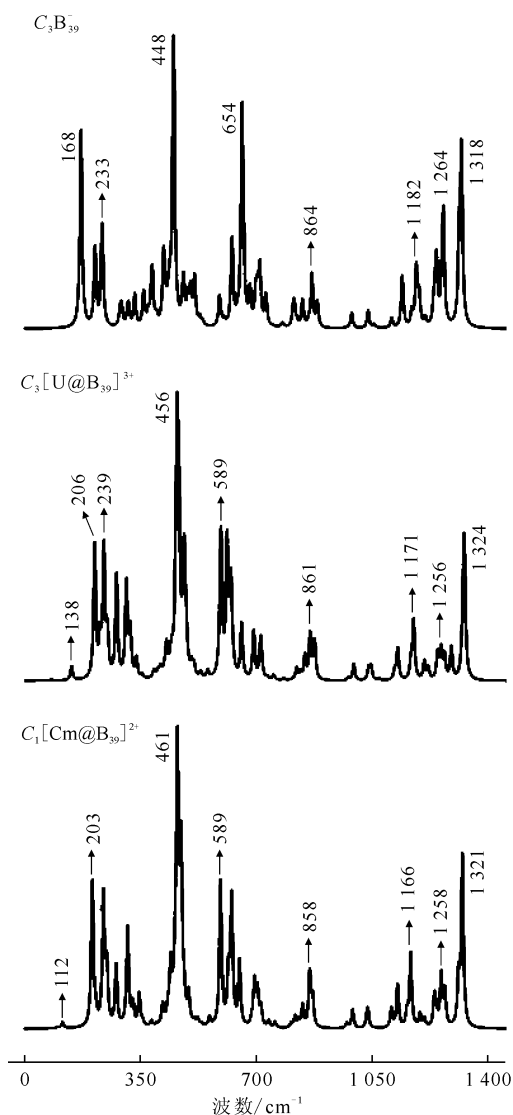


图5 理论模拟的 $[An@B_{39}]^{n+}$ 拉曼光谱

Fig. 5 Simulated Raman spectra of $[An@B_{39}]^{n+}$

在PBE0/6-311+G*/RECP理论水平下,计算了 $[An@B_{39}]^{n+}$ 的形成能以评估这些锕系内嵌硼球烯的相互作用及热力学稳定性,结果列入

表 3。根据计算结果, $[U@B_{39}]^{3+}$ 和 $[Cm@B_{39}]^{2+}$ 的形成能均为负值, 且绝对值相对较高, 其值分别为 $-1\ 095.0$ kcal/mol 和 -773.3 kcal/mol (1 kcal = 4.187 kJ), 比文献[47]报道的 $[Ca@B_{39}]^+$ 的形成能 (-299.3 kcal/mol) 更负, 表明这些铜系内嵌硼球烯均具有较高的热力学稳定性。此外, $[U@B_{39}]^{3+}$ 具有更负的形成能, 与此体系较强的 U-B 共价键一致。由此, 推断铜系金属原子与硼笼之间的共价相互作用可能对 $[An@B_{39}]^{n+}$ 的形成至关重要。

表 3 $[An@B_{39}]^{n+}$ 的形成能Table 3 Formation energy of $[An@B_{39}]^{n+}$

反应方程	形成能/(kcal · mol ⁻¹)
$U^{4+} + B_{39} = [U@B_{39}]^{3+}$	$-1\ 095.0$
$Cm^{3+} + B_{39} = [Cm@B_{39}]^{2+}$	-773.3

3 结 论

在 DFT-PBE0 理论水平下系统研究了一系列铜系金属内嵌硼球烯 $[An@B_{39}]^{n+}$ ($An=U, n=3; An=Cm, n=2$)。结果表明, U 和 Cm 掺杂的硼球烯 ($[U@B_{39}]^{3+}$ 和 $[Cm@B_{39}]^{2+}$) 均能形成稳定的金属内嵌硼球烯。具有 C_3 对称性的结构是 $[U@B_{39}]^{3+}$ 的最稳定结构, 而 $[Cm@B_{39}]^{2+}$ 则为 C_1 结构。根据 AdNDP 分析, $[U@B_{39}]^{3+}$ 和 $[Cm@B_{39}]^{2+}$ 存在离域的 σ 键和 π 键, 与 Cm-B 键相比, U-B 键的共价性成分相对较高。这些结果与 QTAIM 和 MO 分析结果一致。不出所料, $[An@B_{39}]^{n+}$ 的红外光谱和拉曼光谱均能观测到 An-B 键的振动峰。本工作预测的这些铜系金属内嵌硼球烯不仅丰富了硼团簇的种类, 而且为设计新型金属内嵌硼球烯提供了理论基础。

参考文献:

[1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C_{60} : buckminsterfullerene[J]. Nature, 1985, 318: 162-163.

[2] Heath J R, O'Brien S C, Zhang Q, et al. Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells[J]. J Am Chem Soc, 1985, 107: 7779-7780.

[3] Wan Z M, Christian J F, Anderson S L. Collision of Li^+ and Na^+ with C_{60} insertion, fragmentation, and thermionic emission[J]. Phys Rev Lett, 1992, 69: 1352-1355.

[4] Lu J, Ge L X, Zhang X W, et al. Electronic struc-

tures of endohedral $Sr@C_{60}$, $Ba@C_{60}$, $Fe@C_{60}$ and $Mn@C_{60}$ [J]. Mod Phys Lett B, 1999, 13: 97-101.

[5] Okazaki T, Lian Y F, Gu Z N, et al. Isolation and spectroscopic characterization of Sm-containing metallofullerenes[J]. Chem Phys Lett, 2000, 320: 435-440.

[6] Waiblinger M, Lips K, Harneit W, et al. Thermal stability of the endohedral fullerenes NaC_{60} , NaC_{70} , and PaC_{60} [J]. Phys Rev B, 2001, 63(4): 45421.

[7] Zhuang J X, Abella L, Sergentu D C, et al. Diuranium (IV) carbide cluster U_2C_2 stabilized inside fullerene cages[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141: 20249-20260.

[8] Li X M, Yao Y R, Yang W, et al. Crystallographic and spectroscopic characterization of a mixed actinide-lanthanide carbide cluster stabilized inside an $I_h(7)-C_{80}$ fullerene cage[J]. Chem Commun, 2020, 56: 3867-3870.

[9] Wang Y F, Morales-Martinez R, Zhan X X, et al. Unique four-electron metal-to-cage charge transfer of Th to a C_{82} fullerene cage: complete structural characterization of $Th@C_{3v}(8)-C_{82}$ [J]. J Am Chem Soc, 2017, 139: 5110-5116.

[10] Zhang X X, Wang Y F, Morales-Martinez R, et al. $U_2@I_h(7)-C_{80}$: crystallographic characterization of a long-sought dimetallic actinide endohedral fullerene[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140: 3907-3915.

[11] Zhang X X, Li W L, Feng L, et al. A diuranium carbide cluster stabilized inside a C_{80} fullerene cage[J]. Nat Commun, 2018, 9: 2753.

[12] Szwacki N G, Sadrzadeh A, Yakobson B I. B_{80} fullerene: an *ab initio* prediction of geometry, stability, and electronic structure[J]. Phys Rev Lett, 2007, 98: 166804.

[13] Zhao J J, Wang L, Li F Y, et al. B_{80} and other medium-sized boron clusters: core shell structures, not hollow cages[J]. J Phys Chem A, 2010, 114: 9969-9972.

[14] De S, Willand A, Amsler M, et al. Energy landscape of fullerene materials: a comparison of boron to boron nitride and carbon[J]. Phys Rev Lett, 2011, 106: 225502.

[15] Lv J, Wang Y C, Zhu L, et al. B_{38} : an all-boron fullerene analogue[J]. Nanoscale, 2014, 6: 11692-11696.

[16] Ozdogan C, Mukhopadhyay S, Hayami W, et al. The unusually stable B_{100} fullerene, structural tran-

- sitions in boron nanostructures, and a comparative study of α - and γ -boron and sheets[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 4362-4375.
- [17] Polad S, Ozay M. A new hole density as a stability measure for boron fullerenes[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 19819-19824.
- [18] Quarles K D, Kah C B, Gunasinghe R N, et al. Filled pentagons and electron counting rule for boron fullerenes[J]. *J Chem Theory Comput*, 2011, 7: 2017-2020.
- [19] Sheng X L, Yan Q B, Zheng Q R, et al. Boron fullerenes B_{32+8k} with four-membered rings and B_{32} solid phases: geometrical structures and electronic properties[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 9696-9702.
- [20] Wang L, Zhao J J, Li F Y, et al. Boron fullerenes with 32-56 atoms; irregular cage configurations and electronic properties[J]. *Chem Phys Lett*, 2010, 501: 16-19.
- [21] Zope R R, Baruah T. Snub boron nanostructures; chiral fullerenes, nanotubes and planar sheet[J]. *Chem Phys Lett*, 2011, 501: 193-196.
- [22] Zhai H J, Kiran B, Li J, et al. Hydrocarbon analogues of boron clusters-planarity aromaticity and antiaromaticity[J]. *Nat Mater*, 2003, 2: 827-833.
- [23] Zhai H J, Zhao Y F, Li W L, et al. Observation of an all-boron fullerene[J]. *Nat Chem*, 2014, 6: 727-731.
- [24] Li W L, Chen X, Jian T, et al. From planar boron clusters to borophenes and metalloborophenes[J]. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 0071.
- [25] Chen Q, Li W L, Zhao Y F, et al. Experimental and theoretical evidence of an axially chiral borospherene[J]. *ACS Nano*, 2015, 9: 754-760.
- [26] Chen Q, Zhang S Y, Bai H, et al. Cage-like B_{11}^+ and B_{12}^+ : new chiral members of the borospherene family[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2015, 54: 8160-8164.
- [27] Pei L, Yan M, Zhao X Y, et al. Sea-shell-like B_{31}^+ and B_{32} : two new axially chiral members of the borospherene family[J]. *RSC Adv*, 2020, 10: 10129-10133.
- [28] Bai H, Chen Q, Zhai H J, et al. Endohedral and exohedral metalloborospherenes; $M@B_{10}$ ($M = Ca, Sr$) and $M\&B_{10}$ ($M = Be, Mg$) [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2015, 54: 941-945.
- [29] Xi C, Yang L, Liu C, et al. Lanthanide metals in the boron cages: computational prediction of $M@B_n$ ($M = Eu, Gd; n = 38, 40$) [J]. *Int J Quantum Chem*, 2018, 118: 25576.
- [30] Yu T R, Gao Y, Xu D X, et al. Actinide endohedral boron clusters; a closed-shell electronic structure of $U@B_{10}$ [J]. *Nano Res*, 2018, 11: 354-359.
- [31] Wang C Z, Bo T, Lan J H, et al. Ultrastable actinide endohedral borospherenes[J]. *Chem Commun*, 2018, 54: 2248-2251.
- [32] Hu S X, Chen M Y, Ao B Y. Theoretical studies on the oxidation states and electronic structures of actinide-borides; AnB_{12} ($An = Th-Cm$) clusters[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 23856-23863.
- [33] Hu S X, Zhang P, Zou W L, et al. New theoretical insights into high-coordination-number complexes in actinides-centered borane[J]. *Nanoscale*, 2020, 12: 15054-15065.
- [34] Zhang N, Li A, Wang C, et al. Theoretical prediction of chiral actinide endohedral borospherenes dagger[J]. *New J Chem*, 2021, 15: 6803-6810.
- [35] Frisch M T, Schlegel G, Scuseria H, et al. Gaussian 16[R]. Wallingford, CT: Gaussian Inc, 2016.
- [36] Adamo C, Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model[J]. *J Chem Phys*, 1999, 110: 6158-6170.
- [37] Cao X Y, Dolg M, Stoll H. Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core actinide pseudopotentials [J]. *J Chem Phys*, 2003, 118: 487-496.
- [38] Dolg M, Cao X Y. Relativistic pseudopotentials; their development and scope of applications [J]. *Chem Rev*, 2012, 112: 403-480.
- [39] Li F Y, Jin P, Jiang D E, et al. B_{80} and $B_{101-103}$ clusters; remarkable stability of the core-shell structures established by validated density functionals[J]. *J Chem Phys*, 2012, 136: 074302.
- [40] Bai H, Chen Q, Miao C Q, et al. Ribbon aromaticity in double-chain planar $B_nH_{12}^{2-}$ and $Li_2B_nH_2$ nanoribbon clusters up to $n = 22$: lithiated boron dihydride analogues of polyenes[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 18872-18880.
- [41] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. *J Comput Chem*, 2012, 33: 580-592.
- [42] Zubarev D Y, Boldyrev A I. Developing paradigms of chemical bonding: adaptive natural density partitioning[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 5207-5217.

- [43] Bader R F W. Atoms in molecules: a quantum theory[R]. Clarendon Press, Oxford, New York, 1990.
- [44] Lu T, Chen F W. Calculation of molecular orbital composition[J]. Acta Chim Sinica, 2011, 69: 2393-2406.
- [45] Hirshfeld F L. Bond-atom fragments for describing molecular charge-densities[J]. Theor Chim Acta, 1977, 44: 129-138.
- [46] Guerra C F, Handgraaf J W, Baerends E J, et al. Voronoi deformation density(VDD) charges; assessment of the mulliken, bader, hirshfeld, weinhold, and VDD methods for charge analysis[J]. J Comput Chem, 2004, 25: 189-210.
- [47] Chen Q, Gao T, Tian W J, et al. Endohedral C_3 Ca@ B_{39}^+ and C_2 Ca@ B_{39}^+ : axially chiral metalloborospherenes based on B_{39}^- [J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17: 19690-19694.
- [48] Pyykkö P, Atsumi M. Molecular double-bond covalent radii for elements Li-E112[J]. Chem Eur J, 2009, 15: 12770-12779.
- [49] Foroutan-Nejad C, Badri Z, Marek R. Multi-center covalency: revisiting the nature of anion- π interactions[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17: 30670-30679.
- [50] Spackman M A, Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis[J]. Crystengcomm, 2009, 11: 19-32.
- [51] Dognon J P, Clavaguera C, Pyykkö P. A predicted organometallic series following a 32-electron principle: An@ C_{28} (An = Th, Pa⁺, U²⁺, Pu⁴⁺) [J]. J Am Chem Soc, 2009, 131: 238-243.
- [52] Li W L, Chen Q, Tian W J, et al. The B_{35} cluster with a double-hexagonal vacancy: a new and more flexible structural motif for borophene[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136: 12257-12260.
- [53] Liu H, Chen Q, Li H R, et al. Aromatic cage-like B_{34} and B_{35}^+ : new axially chiral members of the borospherene family[J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20: 15344-15349.
- [54] Jian T, Li W L, Chen X, et al. Competition between drum and quasi-planar structures in RhB_{18}^- : motifs for metallo-boronanotubes and metallo-borophenes[J]. Chem Sci, 2016, 7: 7020-7027.
- [55] Li W L, Zhao Y F, Hu H S, et al. A quasiplanar chiral boron cluster[J]. Angew Chem Int Edit, 2014, 53: 5540-5545.
- [56] Lu T, Chen F W. Comparison of computational methods for atomic charges[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2012, 28: 1-18.
- [57] Espinosa E, Molins E, Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities[J]. Chem Phys Lett, 1998, 285: 170-173.
- [58] Cremer D, Kraka E. Chemical-bonds without bonding electron-density-does the difference electron-density analysis suffice for a description of the chemical-bond[J]. Angew Chem Int Edit, 1984, 23: 627-628.
- [59] Becke A D, Edgecombe K E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems[J]. J Chem Phys, 1990, 92: 5397-5403.
- [60] Savin A, Nesper R, Wengert S, et al. ELF: the electron localization function[J]. Angew Chem Int Edit, 1997, 36: 1808-1832.
- [61] Fagiani M R, Song X W, Petkov P, et al. Structure and fluxionality of B_{13}^+ probed by infrared photodissociation spectroscopy[J]. Angew Chem Int Edit, 2017, 56: 501-504.