

# 嵌入 La 和 Gd 原子的 Si<sub>24</sub> 笼团簇的稳定性\*

王晓秋<sup>1)</sup> 王保林<sup>1)†</sup>

1) 淮阴师范学院物理系, 淮安 223001)

2) 淮阴工学院物理系, 淮安 223003)

(2007 年 12 月 28 日收到, 2008 年 3 月 26 日收到修改稿)

用梯度修正自旋极化密度泛函(DFT)电子结构计算,研究了具有  $T_h$  和  $D_{2d}$  对称性包裹 La 和 Gd 原子的 Si<sub>24</sub> 富勒烯的稳定性. 结果表明 Gd@Si<sub>24</sub> 具有很高的磁性而 La@Si<sub>24</sub> 的磁性完全猝灭. 这些结果有可能导致 Si 基富勒烯团簇新的结构类型.

关键词: La@Si<sub>24</sub> 和 Gd@Si<sub>24</sub> 包裹团簇, 自旋极化密度泛函, 稳定性, 电磁性质

PACC: 3640, 6146, 7115, 7320

## 1. 引言

硅纳米结构由于在纳米器件、传感器、硅基光电子学、生物系统等方面的可能应用受到人们的极大关注. 然而, 不像 C 原子的 sp<sup>2</sup> 轨道杂化, 由于 Si 原子 sp<sup>3</sup> 键特性, 大量研究工作没有发现特别稳定的纯 Si 类似于 C 富勒烯团簇<sup>[1-8]</sup>. 近年来人们用包裹金属原子的方法, 获得了稳定的 Si 包裹金属团簇<sup>[9-18]</sup>, 用激光汽化超声膨胀技术, Beck<sup>[9]</sup> 制备了比相同尺寸的纯 Si 团簇要稳定得多的 Si 包裹过渡金属团簇  $TM@Si_n$ . 选择一个适当的过渡金属原子可以导致 10—16 个 Si 原子笼形成<sup>[9-14]</sup>, 最大的包裹过渡金属原子的 Si 富勒烯是一个 Zr 或 Hf 原子在中心的 16 个 Si 原子笼(八个五边形和两个四边形). 另外, Ti 掺入导致一个稳定的 Frank-Kasper 四面体<sup>[16]</sup>. 这些结构的稳定性是由于金属原子与外壳 Si 笼之间强的相互作用, 实验上已经确认了这些预言. Hiura 等<sup>[10]</sup>报道了  $TM@Si_n^+$  ( $TM = Hf, Ta, W, Re, Ir$  等;  $n = 9, 11, 12, 13, 14$ ) 笼结构, 他们用第一性原理计算表明  $WSi_{12}$  是具有电子和几何双闭壳的稳定结构. 文献 [15] 仔细研究了  $Si_nFe$  ( $n = 2-14$ ) 结构演化和笼型结构的形成以及磁性行为, 发现从  $n = 10$  开始, Fe 原子位于团簇内部形成包裹 Si 笼,  $Si_{10}Fe$  和  $Si_{12}Fe$  笼具有较高的稳定性, 由于电荷转移和强烈

的 Fe 原子 4s, 3d 态与 Si 的 3s, 3p 态杂化导致团簇磁性猝灭. Kumar 和 Kawazoe 报道了类富勒烯  $M@Si_6$  ( $M = Hf, Zr$ ) 和立方  $M@Si_{14}$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ) 过渡金属包裹笼团簇的计算结果<sup>[16]</sup>. 最近, 他们又预言了高对称性的具有超卤素行为的稀土金属包裹的  $M@Si_{20}$  ( $M = Y, La, Ac, Gd$ ) 富勒烯<sup>[17, 18]</sup>. 从已有的研究工作结果来看, 对于不同尺寸的 Si 笼采用不同大小的金属原子嵌入以使得 Si 笼稳定, 嵌入的金属原子尺寸的匹配是关键因素之一.

Si 原子 sp<sup>3</sup> 键特性, 使得孤立的 Si 团簇不能形成稳定的笼型结构. 但由于笼的聚集可构成四配位 sp<sup>3</sup> 结构, Si 等元素 sp<sup>3</sup> 键原子的笼合物应该是稳定的, 如 Si 基、Ge 基等笼合物材料<sup>[19-22]</sup>. 类似 C<sub>20</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>28</sub> 富勒烯的 Si<sub>20</sub>(Ge<sub>20</sub>), Si<sub>24</sub>(Ge<sub>24</sub>), Si<sub>28</sub>(Ge<sub>28</sub>) 笼是 Si 基和 Ge 基笼合材料的结构单元. 既然对于孤立的 Si<sub>20</sub> 笼可以通过掺入一个金属原子使得笼结构稳定, 那么对于更大的 Si<sub>24</sub>, Si<sub>28</sub> 笼能否通过嵌入更大的金属原子使孤立的 Si<sub>24</sub>, Si<sub>28</sub> 笼稳定, 这个问题对 Si 基纳米材料特别是 Si 基笼合材料的稳定性都是非常重要的. 我们知道, 最稳定的 C<sub>24</sub> 富勒烯是一个  $D_{6d}$  对称性的十四面体笼, 而 Si<sub>24</sub> 的基态是一个如图 1 所示的三笼结构<sup>[4]</sup>, 两种笼结构( $D_{6d}$  和  $T_h$ ) 都不是最稳定结构, 特别是作为笼合结构基砖的  $D_{6d}$  笼经过优化以后将退化为亚稳态  $D_{2d}$  结构. 本文我们用自

\* 全国优秀博士学位论文作者基金(批准号 200421)和江苏省 333 高层次人才培养工程基金(批准号 200760)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: blwang@hyit.edu.cn

旋极化密度泛函计算,提出用一个镧系金属原子 La 和 Gd 嵌入  $\text{Si}_{24}$  富勒烯,具有  $T_h$  和  $D_{2d}$  两种对称性的  $\text{La@Si}_{24}$  和  $\text{Gd@Si}_{24}$  笼具有高稳定性,  $\text{Gd@Si}_{24}$  具有高的磁矩,而  $\text{La@Si}_{24}$  的磁性完全猝灭。

## 2. 计算方法

在这个工作中,我们用密度泛函理论(DFT)的 Dmol 程序包来实现团簇的电子结构和几何优化<sup>[23]</sup>. 调节程序在共轭梯度近似(GGA)联合 Perdew, Burke 和 Enzerho(PBE)<sup>[24]</sup> 的交换关联函数,拟合全电子相

对论 DFT 的半壳层势(DSP)<sup>[25]</sup>和包括 d 极化函数(DND)<sup>[23]</sup>的双数基集.几何优化用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)代数,自旋极化的自洽场(SCF)总能计算的收敛判据为  $10^{-6}$  a.u.. 在没有对称性限制条件下,几何优化的能量梯度收敛判据为  $2 \times 10^{-3}$  a.u.,而最小位移判据为每原子  $5 \times 10^{-5}$  Å ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ). 对于  $\text{La@Si}_{24}$  和  $\text{Gd@Si}_{24}$  团簇结构优化和电子结构计算,自旋不限制计算保证了所有可能的自旋多重态.电荷转移和磁矩由 Mulliken 布居分析给出.在优化结构的基础上,我们还计算了这些体系的振动模,研究团簇的稳定性,并

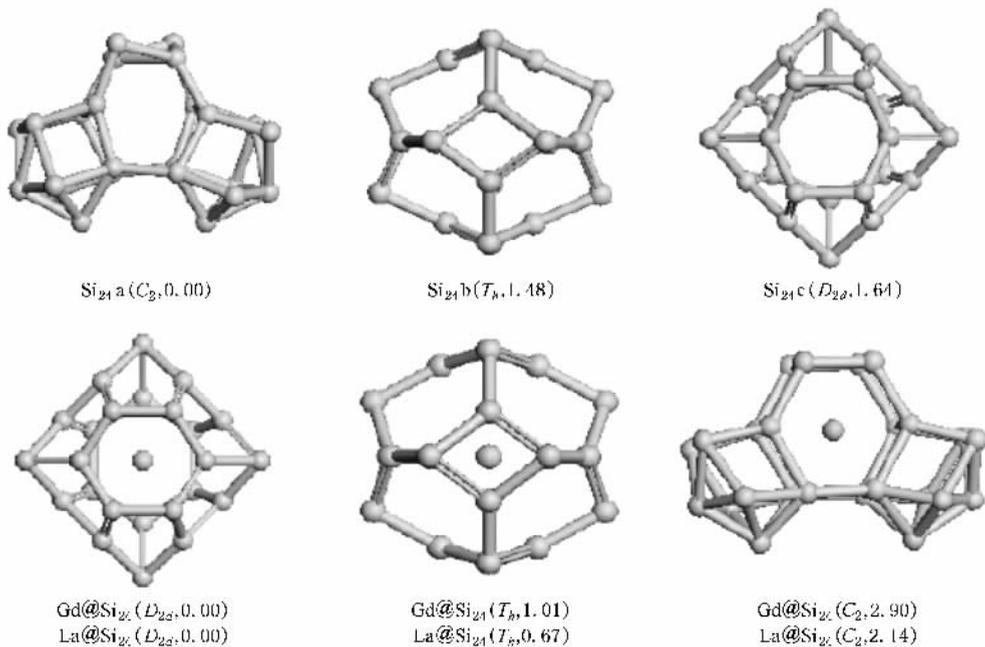


图1  $\text{Si}_{24}$  及  $\text{La@Si}_{24}$ ,  $\text{Gd@Si}_{24}$  团簇的结构图(第二行中心球为掺杂原子)

为实验上表征这些团簇提供参考依据。

## 3. 结果与讨论

精确第一性原理计算表明,在纯 Si 的情况下, Si 原子填充的最小笼结构是  $\text{Si}_{24}$ <sup>[7,8]</sup>,而最近的系统研究<sup>[4]</sup>表明  $\text{Si}_{24}$  团簇的基态结构是一个  $C_2$  对称性的三笼结构(如图 1,  $\text{Si}_{24a}$ )。选择两种笼,一个是对应  $T_h$  对称性,具有四边形和六边形交替(4-6 交替)结构的  $(\text{BN})_2$  笼(图 1,  $\text{Si}_{24b}$ ),另一个是对应于  $D_6$  对称性,具有五边形和六边形交替(5-6 交替)  $C_{24}$  富勒烯(图 1,  $\text{Si}_{24c}$ )。对上述三个初始异构体,采用第一性原

理密度泛函理论进行结构优化,发现在我们的计算方案下  $C_2$  结构最稳定,这与文献[4]的结果一致,而  $T_h$  笼在能量上更接近基态,特别是这个结构还具 0.786 eV 的 HOMO-LUMO 能隙,表明对于 Si 团簇,类似于 BN 富勒烯的 4-6 交替的笼可能是一种比较稳定的  $\text{Si}_{24}$  异构体.比较而言,类似于 C 富勒烯的 5-6 交替笼,  $\text{Si}_{24}-D_6$  笼优化后形变成  $D_{2d}$  对称性的笼,在能量上不占优势,其 HOMO-LUMO 能隙(0.680 eV)也小于  $T_h$  结构.振动谱分析(见表 1)表明,  $C_2$  结构和  $T_h$  笼没有虚振动模,而  $D_{2d}$  笼有 4 个虚模,表明前两个结构是稳定异构体。

在上述三个异构体笼中分别掺入 La 和 Gd 原子

表 1 Si<sub>24</sub> 及 La@Si<sub>24</sub>, Gd@Si<sub>24</sub> 团簇的计算总结合能 ( $E_b$ ), 嵌入能 ( $E_e$ ), HOMO-LUMO 能隙 ( $E_g$ ), 金属原子上的 Mulliken 电荷和磁矩 ( $M_m$ ) 以及虚振动模数 ( $N_{\text{imag}}$ )

团簇	对称性	$E_b/\text{eV}$	$E_e/\text{eV}$	$E_g/\text{eV}$	电荷/ $e$	$M_m/\mu_B$ ( $\mu_B$ )	$N_{\text{imag}}$
Si <sub>24</sub>	$C_2$	-91.90578		0.402			0
Si <sub>24</sub>	$T_h$	-90.42992		0.786			0
Si <sub>24</sub>	$D_{2d}$	-90.26396		0.680			4
Gd@Si <sub>24</sub>	$D_{2d}$	-96.58521	6.018	0.219	-1.175	7.135	0
Gd@Si <sub>24</sub>	$T_h$	-95.57341	4.851	0.672	-1.057	-6.936	0
Gd@Si <sub>24</sub>	$C_2$	-93.67750	1.480	0.161	-0.606	-7.059	2
La@Si <sub>24</sub>	$D_{2d}$	-96.95066	6.396	0.446	-1.188	0.000	0
La@Si <sub>24</sub>	$T_h$	-96.27868	5.558	0.617	-0.929	0.000	0
La@Si <sub>24</sub>	$C_2$	-94.81389	2.617	0.545	0.192	0.000	5

进行重新优化, 结果如图 1 和表 1 所示. 可以看出,  $D_{2d}$  结构最稳定, 能量上 La@Si<sub>24</sub> 和 Gd@Si<sub>24</sub>- $D_{2d}$  比  $C_2$  结构要优越许多, 其次是  $T_h$  结构也比  $C_2$  结构有优势. 相应的振动谱计算(见表 1)的这两种结构的包裹 Si<sub>24</sub> 富勒烯没有虚振动模, 表明金属原子增强了 Si 富勒烯结构的稳定性. 这和关于稳定的 Si 团簇的填充笼结构<sup>[7, 8]</sup>以及包裹过渡金属原子的 Si 富勒烯结构<sup>[9-15]</sup>在物理机理上完全一致. 从这个意义上讲, 我们预言了用包裹稀土金属原子的更大的 Si 富勒烯团簇的一种可能途径. 而多笼结构掺杂金属原子, 由于小的笼不足以放置一个大的原子而使笼发生明显的形变(见图 1), 导致这类 Si 团簇的结构稳

定性削弱. 振动谱计算(见表 1)对 La@Si<sub>24</sub>- $C_2$  和 Gd@Si<sub>24</sub>- $C_2$  结构分别具有 2 个和 5 个虚振动模, 表明这些结构是不稳定的过渡态.

为了进一步分析嵌入金属原子对 Si 团簇稳定性的影响, 我们定义金属原子嵌入能

$$E_e = [E(\text{Si}_{24}) + E(M)] - E(M@Si_{24}), \quad (1)$$

其中  $M$  代表金属原子 La 和 Gd, 这个定义有可能给出金属原子对特定结构团簇稳定性贡献的信息. 表 1 中我们看到对于  $D_{2d}$  结构, La 和 Gd 的嵌入能分别为 6.396 和 6.018 eV, 而  $T_h$  结构的嵌入能分别为 5.558 和 4.851 eV,  $C_2$  结构的嵌入能非常小, 表明这种结构金属原子嵌入是不稳定的.

表 2 Gd@Si<sub>24</sub> 团簇中 Gd 原子磁矩 ( $\mu_B$ ) 和 4f, 5d, 6p, 5p, 6s, 5s 轨道电子占据数以及轨道磁矩(括号中的数字)

团簇	磁矩	4f	5d	6p	5p	6s	5s
$D_{2d}$	7.135	7.137	2.668	0.499	6.042	0.789	2.001
		(6.818)	(0.243)	(0.094)	(-0.042)	(0.022)	(-0.001)
$T_h$	-6.936	7.259	2.390	0.488	6.040	0.879	2.004
		(-6.701)	(-0.176)	(-0.073)	(0.040)	(-0.028)	(0.002)

我们还可以从嵌入前后 Si 笼外壳 Si 原子键长变化情况分析结构稳定的原因. 我们计算的  $C_2$ ,  $T_h$  和  $D_{2d}$  三种结构纯 Si<sub>24</sub> 团簇的平均键长分别是 2.417, 2.335 和 2.343 Å, 笼结构  $T_h$  和  $D_{2d}$  的键长比较接近于体结构 Si 原子键长(2.33 Å). 在笼中掺入一个金属原子并增强结构的稳定性, 要求这样的原子在尺寸上匹配笼内空间, 不会导致因 Si 原子键的过分膨胀或收缩而减少原子结合能. 我们计算掺入 La 后的平均键长对  $C_2$ ,  $T_h$  和  $D_{2d}$  三种结构分别为 2.467, 2.338 和 2.325 Å, 掺入 Gd 后的平均键长分别

为 2.479, 2.331 和 2.323 Å. 比较这些结果可以看出, 对于多笼的  $C_2$  结构, 由于中间笼空间较小, 掺入大的原子会使 Si 键长较大的膨胀, 导致掺杂后结构不稳定. 而对笼结构  $T_h$  和  $D_{2d}$ , 金属原子使得 Si 的平均键长稍微收缩, 团簇结构变得更紧密. 在这两个稳定结构中, 能量上  $D_{2d}$  结构比  $T_h$  和更为优越, 这是由于 Si 的  $sp^3$  键特性更适合于  $D_{2d}$  笼中五边形环<sup>[17]</sup>, 在没有嵌入金属原子之前, 能量上不占优势的悬挂键导致笼结构变成扁平结构, 嵌入原子以后 5-6 交替笼一般要比 4-6 交替结构在能量上更有优势.

表 1 给出了 Mulliken 电荷分析,两种大笼( $D_{2d}$ ,  $T_h$ )包裹团簇都发生了较多的电荷从壳 Si 原子转移到掺杂原子.相反, $\text{La@Si}_{24}-C_2$  是 La 原子的电荷转移到 Si,这可能是由于掺杂原子与小笼之间尺寸不匹配的原因.表 2 给出了  $D_{2d}$  和  $T_h$  结构 Gd 原子的  $4f$   $5d$   $6p$   $5p$   $6s$   $5s$  轨道占据数以及轨道上电子所提供的磁矩.由表 2 可知  $\text{Gd@Si}_{24}$  团簇中 Gd 原子的磁矩主要是由  $4f$  轨道电子提供的,其次是  $5d$  轨道,而  $s$   $p$  轨道对磁矩的贡献很小.众所周知,自由 Gd 原子的基态价电子结构是  $4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ .从表 2 可以知道在  $\text{Gd@Si}_{24}$  团簇中 Gd 原子的  $4f$   $5d$   $5p$  和  $6p$  轨道得到了额外电子,而  $6s$  轨道则失去了电子,即在  $\text{Gd@Si}_{24}$  团簇中 Gd 原子的  $6s$  电子向自身的  $4f$ ,  $5d$   $5p$  和  $6p$  轨道转移.另外,由于  $4f$   $5d$   $5p$  和  $6p$  轨道得到的电子总数大于  $6s$  轨道失去的电子数,因此团簇外壳的 Si 原子向 Gd 原子转移了电子.这一点由表 1 给出的  $D_{2d}$  和  $T_h$  结构中 Gd 原子所带电荷为负也可以看出.在我们的计算中,对于  $D_{2d}$  结构, Si 原子有 3 组等价位置原子分别转移出  $0.108(4$  个原

子) $0.026(8$  个原子)和  $0.076(8$  个原子)电子,还有一种原子得到  $0.028(4$  个原子)电子,而对于  $T_h$  结构, Si 原子有 2 组等价位置原子分别转移出  $0.054(12$  个原子)和  $0.034(12$  个原子)电子.结构的差异导致电荷转移和磁性上的差别.

La 原子的基态价电子结构是  $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ,我们的计算表明,同样存在 La 原子内部  $6s$  电子向自身的  $5d$   $5p$  和  $6p$  轨道转移和 Si 原子电荷向 La 原子的转移,但电子在向上和向下轨道的分布是完全对称的,这和文献 [17] 中关于  $\text{La@Si}_{20}$  团簇的计算结果完全一致.  $\text{La@Si}_{24}$  团簇的总电子自旋态密度的计算也表明,自旋向上和向下的态密度完全对称,因而  $\text{La@Si}_{24}$  团簇没有磁矩形成.  $D_{2d}$  和  $T_h$  结构的  $\text{Si}_{24}$  及  $\text{Gd@Si}_{24}$  团簇的总电子自旋态密度如图 2 所示.对于纯 Si 笼,自旋向上和向下的态密度完全对称.掺入 Gd 原子后的总电子自旋态密度在相对费米面大约  $-4$  eV 和费米面区域的  $4f$  和  $5d$  带出现明显的不对称性,表明 Gd 原子  $4f$  和  $5d$  电子与 Si 笼电子的杂化导致团簇大的磁矩.

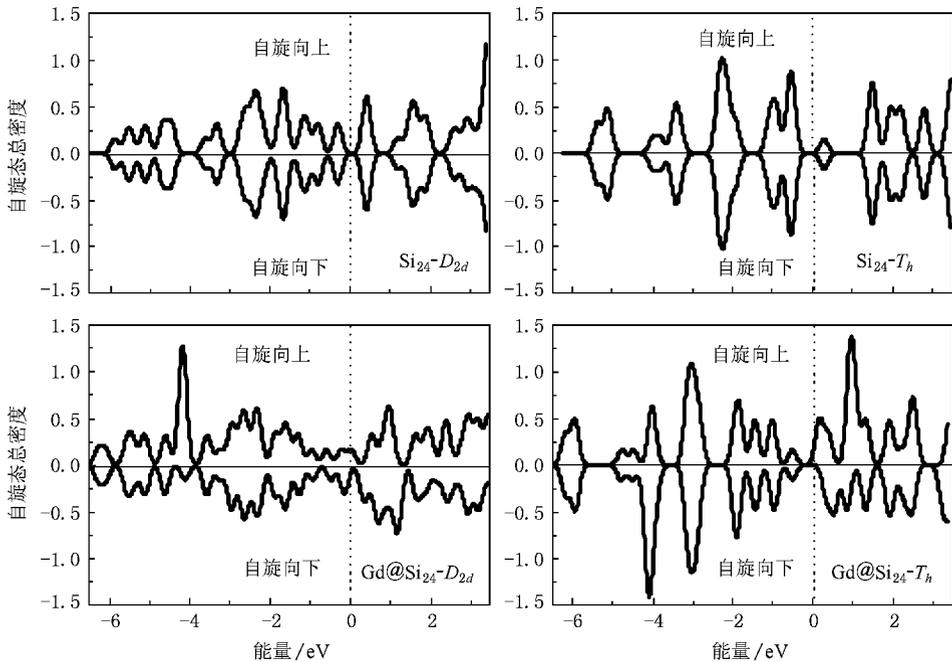


图 2  $\text{Si}_{24}$  及  $\text{Gd@Si}_{24}$  团簇的总电子自旋态密度,费米面在零点

我们注意到  $\text{Si}_{24}$  笼在尺寸和结构上与  $\text{C}_{82}$  富勒烯比较接近. C 富勒烯掺入稀土金属原子的工作很多,特别是嵌入  $\text{C}_{82}$  的理论和实验工作<sup>[26-29]</sup>.本文预言的 La, Gd 嵌入的  $\text{Si}_{24}$  笼,在尺寸和电磁性质上有许

多相似之处,  $\text{La@C}_{82}$  和  $\text{Gd@C}_{82}$  的磁矩与我们计算的  $\text{La@Si}_{24}$  和  $\text{Gd@Si}_{24}$  非常相似,即  $\text{La@C}_{82}$  磁矩较小而  $\text{Gd@C}_{82}$  有大的磁矩.类似于文献 [17, 18] 讨论的包裹稀土金属原子的  $\text{Si}_{20}$  和  $\text{C}_{60}$  的情况.与包裹稀

土原子的  $\text{C}_{82}$  富勒烯一样,包裹稀土金属原子的  $\text{Si}_{24}$  团簇,也有可能 在实验上制备出来,成为一种新的 Si

基纳米材料比如笼合物材料的基元.

为了检验团簇的稳定性并为实验上表征这些团

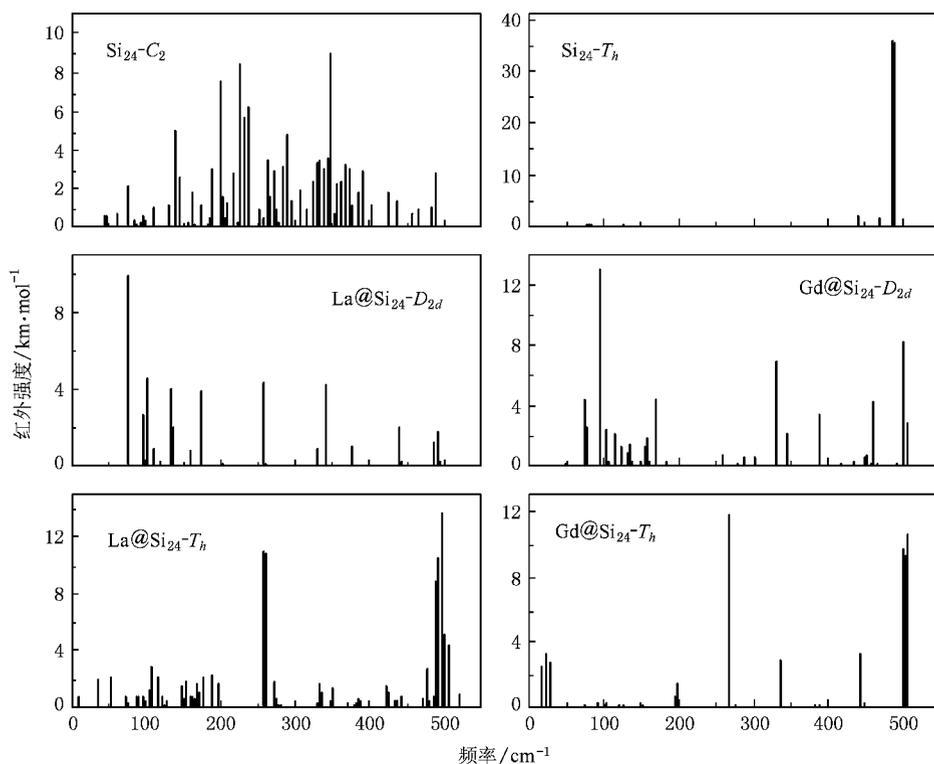


图 3 无虚模的  $\text{Si}_{24}$  及  $\text{La@Si}_{24}$ ,  $\text{Gd@Si}_{24}$  团簇的振动谱

簇提供参考依据,我们计算了上述团簇的振动 IR 强度谱(见表 1),对  $\text{Si}_{24}-D_{2d}$  由于存在 4 个虚模,而  $\text{La@Si}_{24}-C_2$  和  $\text{Gd@Si}_{24}-C_2$  分别有 2 和 5 个虚模和较低的结合能,说明这些体系不稳定.图 3 是没有虚模的纯  $\text{Si}_{24}$  团簇( $C_2$  和  $T_h$ )及其包裹 La 和 Gd 金属原子的 Si 富勒烯( $D_{2d}$  和  $T_h$ )的振动 IR 谱强度.对于  $\text{Si}_{24}-T_h$  团簇,简并的振动主峰在 487.0, 487.8 和 488.2  $\text{cm}^{-1}$ ,而  $\text{La@Si}_{24}-T_h$  的简并振动主峰分别是 258.3 和 258.9  $\text{cm}^{-1}$ ,下一个峰是 488.2, 491.8 和 496.5  $\text{cm}^{-1}$ ,很明显,前者应该是对应大质量 La 原子的振动频率,后者是外壳 Si 笼的振动频率峰.类似的情况也发生在  $\text{Gd@Si}_{24}-T_h$  团簇,低频主峰在 267.4 和 267.8  $\text{cm}^{-1}$  对应于 Gd 原子,而 502.2, 502.4 和 502.8  $\text{cm}^{-1}$  对应  $\text{Si}_{24}$  笼.嵌入金属原子后 Si 笼振动

强度的减弱和频率的细微变化,是由于嵌入原子与外壳的相互作用导致外壳 Si 原子键长的发生了细小的改变,但整体的结构对称性和键合性质并没有变化.

## 4. 结 论

我们用自旋极化密度泛函计算表明,在掺入一个 La 和 Gd 原子后,可以得到具有  $T_h$  和  $D_{2d}$  稳定的包裹金属  $\text{Si}_{24}$  富勒烯,  $\text{Gd@Si}_{24}$  具有很高的磁性而  $\text{La@Si}_{24}$  的磁性完全猝灭.大的 HOMO-LUMO 能隙和振动 IR 谱计算,预言这样的包裹稀土金属原子 Si 富勒烯是稳定的,有可能在实验上实现,成为一种新的 Si 基纳米材料的基元.

[1] Jarrold M F 1991 *Science* **252** 1085

Jarrold M F, Constant V A 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2994

[2] Ho K M, Shvartsburg A A, Pan B, Lu Z Y, Wang C Z, Wacker J G,

Fye J L, Jarrold M E 1998 *Nature (London)* **392** 582

- [ 3 ] Jackson K A ,Horoi M ,Chaudhuri I ,Frauenheim T ,Shvartsburg A A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 013401
- [ 4 ] Oña O ,Bazterra V E ,Caputo M C ,Facelli J C ,Fuentealba P ,Ferraro M B 2006 *Phys. Rev. A* **73** 053203
- [ 5 ] Ma L ,Zhao J J ,Wang J G ,Wang B L ,Wang G H 2006 *Phys. Rev. A* **73** 063203
- [ 6 ] Wang J L ,Zhou X L ,Wang G H ,Zhao J J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 113412
- [ 7 ] Zhao J J ,Wang J L ,Jellinek J ,Yoo S ,Zeng X C 2005 *Eur. Phys. J. D* **34** 35
- [ 8 ] Yoo S ,Zhao J J ,Wang J L ,Zeng X C 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 13845
- [ 9 ] Beck S M 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 4233  
Beck S M 1987 *J. Chem. Phys.* **90** 6306
- [ 10 ] Hiura H ,Miyazaki T ,Kanayama T 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1733
- [ 11 ] Koyasu K ,Akutsu M ,Mitsui M ,Nakajima A 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 4998
- [ 12 ] Khanna S N ,Rao B K ,Jena P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 016803
- [ 13 ] Khanna S N ,Rao B K ,Jena P ,Nayak S K 2003 *Chem. Phys. Lett.* **373** 433
- [ 14 ] Lu J ,Nagase S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 115506
- [ 15 ] Ma L ,Zhao J J ,Wang J G ,Wang B L ,Lu Q L ,Wang G H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125439
- [ 16 ] Kumar V ,Kawazoe Y 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 045503
- [ 17 ] Singh A K ,Kumar V ,Kawazoe Y 2005 *Phys. Rev. B* **71** 115429
- [ 18 ] Kumar V ,Singh A K ,Kawazoe Y 2006 *Phys. Rev. B* **74** 125411
- [ 19 ] Kawaji H ,Horie H ,Yamanaka S ,Ishikawa M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 1427
- [ 20 ] Zhao J J ,Buldu M A ,Lu J P ,Fong C Y 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14177
- [ 21 ] Kawaguchi T ,Tanigaki K ,Yasukawa M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3189
- [ 22 ] Melinon P ,Keghelian P ,Blase X ,Brusc J L ,Perez A ,Reny E ,Cros C ,Pouchard M 1998 *Phys. Rev. B* **58** 12590
- [ 23 ] DMOL is a density functional theory (DFT) program distributed by Accelrys ,Inc. Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [ 24 ] Perdew J P ,Burke K ,Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [ 25 ] Hamann D R ,Schluter M ,Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [ 26 ] Nada C D ,Miron A ,Dhesi S S ,Bencok P ,Brookes N B ,Marenne I ,Rudolf P ,Tagmatarchis N ,Shinohara H ,Dennis T J S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 184421
- [ 27 ] Nishibori E ,Takata M ,Sakata M ,Tanaka H ,Hasegawa M ,Shinohara H 2000 *Chem. Phys. Lett.* **330** 497
- [ 28 ] Nishibori E ,Iwata K ,Sakata M ,Takata M ,Tanaka H ,Kato H ,Shinohara H 2004 *Phys. Rev. B* **69** 113412
- [ 29 ] Funasaka H ,Sugiyama K ,Yamamoto K ,Takahashi T 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 1826

## Stabilizing the silicon fullerene Si<sub>24</sub> by La and Gd encapsulation<sup>\*</sup>

Wang Xiao-Qiu<sup>1)</sup> Wang Bao-Lin<sup>1)2)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Physics ,Huaiyin Teachers College ,Huai'an 223001 ,China )

<sup>2)</sup> Department of Physics ,Huaiyin Institute of Technology ,Huai'an 223003 ,China )

( Received 28 December 2007 ; revised manuscript received 26 March 2008 )

### Abstract

Using gradient-corrected spinpolarized density-functional theory (DFT) for electronic structure calculations ,we study the fullerene of silicon Si<sub>24</sub> with  $T_h$  and  $D_{2d}$  symmetries in the neutral state stabilized by lanthanum and gadolinium encapsulation. The electronic and magnetic properties of La@Si<sub>24</sub> and Gd@Si<sub>24</sub> are calculated using spin unrestricted DFT. The higher spin magnetic moment is achieved for Gd@Si<sub>24</sub> and the magnetic moment of La@Si<sub>24</sub> is completely quenched. These results could possibly lead to new phases and derivatives of silicon.

**Keywords :** La@Si<sub>24</sub> and Gd@Si<sub>24</sub> clusters , spinpolarized density functional theory , stability of clusters , electronic and magnetic properties

**PACC :** 3640 , 6146 , 7115 , 7320

<sup>\*</sup> Project supported by the Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of China ( Grant No. 200421 ) and the 333 Program for New Century Excellent Talents in Jiangsu Province , China ( Grant No. 200760 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: blwang@hyit.edu.cn