

# 碱金属在沸石 $\beta$ -笼子中的构型及 电子结构和磁性的研究

孙 强 叶 令

(上海复旦大学表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

(1998 年 3 月 23 日收到; 1998 年 6 月 23 日收到修改稿)

利用第一性的离散变分方法, 选取 LTA 型沸石的结构单元  $\beta$ -笼子作为模拟 LTA 型沸石的团簇, 对  $\beta$ -笼子吸附 8 个和 14 个 Na 或 K 的构型及电子结构进行自洽计算. 计算结果表明, 吸附的 Na 或 K 分别吸附在稳定吸附位  $\beta$ -笼子的六边形心位附近. 由于吸附的 Na 或 K 之间相距较远 ( $>0.4$  nm), 它们间的相互作用较弱, 没有形成团簇. 碱金属 Na 或 K 的掺入使得在沸石的能隙中出现一些杂质态, 这些杂质态的出现可能是导致掺杂体系发光的原因. 计算所得到的能隙和低碱金属掺杂 LTA 型沸石光吸收谱的实验结果基本一致. 在磁性方面, 计算结果表明对吸附 8 个和 14 个 Na 或 K 情形, 计算所得每个 Na 及 K 的平均磁矩均很小, 对吸附 8 个和 14 个 Na 情形, 所得吸附的 Na 的平均磁矩分别为  $0.01 \mu_B$  和  $0.02 \mu_B$ ,  $\beta$ -笼子的总磁矩分别为  $0.10 \mu_B$  和  $0.31 \mu_B$ ; 对吸附 8 个和 14 个 K 情形, 平均每个吸附的 K 的磁矩均为  $0.01 \mu_B$ ,  $\beta$ -笼子的总磁矩分别为  $0.12 \mu_B$  和  $0.22 \mu_B$ , 与实验结果基本一致.

PACC: 7420; 7120

## 1 引 言

沸石作为催化剂和分子筛广泛应用于工业领域已有很长的历史<sup>[1,2]</sup>. 然而, 近年来由于可能利用这种材料来合成一些新的复合材料, 沸石又受到人们的关注<sup>[3]</sup>. 在这些体系中, 碱金属吸附进沸石后所形成的复合体系是人们研究的较多和较深入的体系. 最近的研究发现<sup>[4-7]</sup>, 把一些材料蒸发进沸石孔洞后, 由于所谓的“量子限制”效应, 沸石载体能在很大程度上改变吸附体的性质. Takenari Goto 等人<sup>[6]</sup>测量了 Na 和 K 蒸发进 LTA (Linde type A) 型沸石后的光吸收谱, 发现了两个吸收带. 他们认为这两个吸收带是由于电子-空穴对激发和在 LTA 型沸石笼子中的碱金属团簇的表面等离激元激发形成的. 对于 Na 吸附进沸石后形成的一些特别的光吸收谱, 被认为是吸附在  $\beta$ -笼子的 Na 团簇的分子轨道 (1s, 1p, 1d) 间的跃迁形成的. Yasuo Nozue 等人<sup>[5]</sup>还测量了该吸附体系的磁化率, 发现当吸附体系在低温时表现出自旋玻璃特性, 当温度降低至 4K 时吸附体系磁化率明显增大, 体系表现出铁磁性, 这些现象的起因还不清楚.

LTA 型沸石的结构比较复杂, 存在有两类不同的笼子 ( $\beta$ -笼子和  $\alpha$ -笼子), 吸附进的碱金属原子在笼子中能构成很多不同的稳定构型, 人们对吸附进的碱金属原子的吸附构型及不同构型对吸收谱的贡献知道得很少. 由于沸石原胞的尺寸较大, 对该吸附体系有趣的

物理性质的理论研究,特别是用第一性原理方法的理论研究还比较少. Ursenbach 等人<sup>[8]</sup>利用分子动力学模拟的方法研究了 Na 掺入 Y 型沸石后 Na 在其笼子内形成团簇的情形. 由于原胞很大,在他们的计算中仅把吸附 Na 的价电子作第一性的分子动力学模拟处理, Na 离子与组成沸石框架的 Si, Al 和 O 离子间的作用采用经典的经验势表示. Janssens 等人<sup>[9]</sup>通过对沸石团簇和无限大沸石晶体计算的比较认为虽然团簇模型存在着边界效应,但用量子化学计算方法由团簇——即使采用组成沸石较小的单元团簇,如 6 圆环和  $\beta$ -笼子,来模拟沸石,计算掺入原子的吸附位和吸附构型也是可行的并具有实际意义. 本文利用基于局域密度泛函的第一性的离散变分方法<sup>[10]</sup>研究了 8 个和 14 个 Na 或 K 接近或进入 LTA 型沸石的  $\beta$ -笼子后的稳定构型、电子结构和磁性. 计算结果表明,吸附的 Na 或 K 原子分别吸附在稳定吸附位  $\beta$ -笼子的六边形的心位附近,相邻的 Na 或 K 间的距离很远 ( $>0.4 \text{ nm}$ ),它们间相互作用较弱,没有形成团簇. 事实上它们分别吸附在  $\beta$ -笼子“笼壁”上. 基于这个结论,对吸收谱的基于被吸附金属团簇的分子轨道间跃迁的解释就不能使人信服. 计算所得的电子结构有明,吸附的 Na 和 K 在空笼子的能隙中产生了一些能级,这些能级可帮助我们理解其中的一些吸收谱的起因.

图 1 给出了 LTA 型沸石  $\beta$ -笼子的示意图.  $\beta$ -笼子是 LTA 型沸石的基本结构单元之一,它在空间排成筒立方结构彼此以四棱柱相连即构成 LTA 型沸石结构的框架,相邻  $\beta$ -笼子中心间的距离为  $1.23 \text{ nm}$ ,  $\beta$ -笼子每个顶角被一个 Al 或 Si 占据,根据 Loewenstein's 规则<sup>[11]</sup>,它们在顶角位置交替排列,彼此通过 O 原子相连,图中 O 原子未画出. 对于理想的 LTA 型沸石, Si/Al 的比率为 1,每个原胞中有 12 个  $\text{Na}^+$  分布其中作为电荷补偿,它的化学式是  $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ .

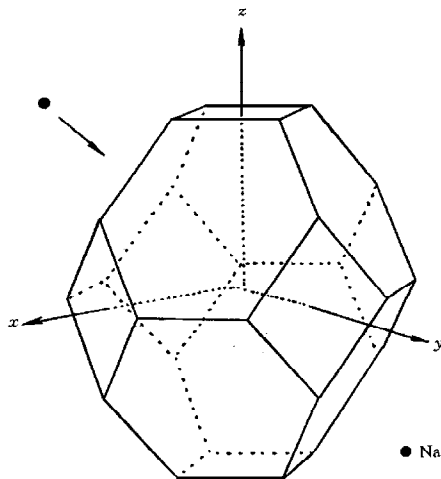


图 1  $\beta$ -笼子结构示意图

## 2 模型和计算方法

Na 和 K 原子在  $\beta$ -笼子的构型及电子结构通过第一性的离散变分方法<sup>[10]</sup>求得. 该方法通过自洽迭代求解具有有限数目原子体系的局域密度泛函 Kohn-Sham 方程,方程中的交换关联势采用 Hedin-Lundquist 形式. 有限原子体系的基函数采用对称的数值基的形式. 对较深能级 O 1s, Al 1s-2p, Si 1s-2p, Na 1s-2p 和 K 1s-3p 壳层,采用了冻心近似. 哈密顿量和交迭矩阵元通过三维空间的数值积分方法求出,每次迭代中采用了自洽电荷密度的多中心多极展开. 通过自洽计算可得到能级,分子波函数,电荷分布及总能.

由局域密度泛函理论,体系的总可写成

$$E_{\text{alkali/zeolite}} = \sum_{\sigma} \left\{ \sum_i f_{i\sigma} \epsilon_{i\sigma} - \frac{1}{2} \int \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \rho_{\sigma}(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right. \\ \left. - \int \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) [V_{xc, \sigma}(\mathbf{r}) - E_{xc, \sigma}] d\mathbf{r} \right\} \\ + \frac{1}{2} \sum' Z_{\mu} Z_{\nu} / r_{\mu\nu},$$

式中,  $f_{i\sigma}$  是第  $i$  个态的电子占据数,  $V_{xc, \sigma}(\mathbf{r})$ ,  $E_{xc, \sigma}$  和  $\sigma$  分别是交换关联势, 交换关联能和自旋.

化学吸附能由下式给出,

$$\Delta E = E_{\text{alkali/zeolite}} - E_{\text{alkali}} - E_{\text{zeolite}},$$

式中  $E_{\text{alkali/zeolite}}$  是吸附体系总的结合能,  $E_{\text{alkali}}$  是用离散变分方法求出的所有吸附的单个碱金属原子的总能之和,  $E_{\text{zeolite}}$  是没有吸附碱金属原子时  $\beta$ -笼子的总能.

### 3 结果和讨论

图 1 给出了  $\beta$ -笼子的示意图, O 原子和作为饱和边界的 H 原子没有画出. 在计算中,  $\beta$ -笼子团簇由  $\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{36}\text{H}_{12}$  组成, 并具有 T 群对称性, 12 个 H 原子用来饱和边界的 Si 和 Al 原子. Si, Al 和 O 原子的坐标由文献[12]得出.

首先确定 Na 或 K 原子在  $\beta$ -笼子的稳定吸附构型. 考虑  $\beta$ -笼子吸附 8 个 Na 或 K 原子的情形, 让 8 个 Na 或 K 原子沿着  $\beta$ -笼子的 8 个三重对称轴(即 8 个 6 边形)进入  $\beta$ -笼子, 根据总能最小确定稳定吸附构型. 图 2(a)和(b)分别给出了每个 Na 或 K 原子的平均吸附能随着距  $\beta$ -笼子中心的距离  $d$  的变化而变化的关系曲线. 从图 2(a)中吸附能随距离变化的关系曲线上可看出, 8 个 Na 原子能顺利通过  $\beta$ -笼子的 6 边形进入  $\beta$ -笼子内, 在进入过程中没有势垒, 8 个 Na 原子的平均化学吸附能为  $-4.15\text{eV}$ , 每个吸附的 Na 原子均失去了它们最外层的一个 3s 电子. 当吸附的 8 个 Na 离子达到稳定的吸附状态时, 这些 Na 离子距  $\beta$ -笼子 6 边形中心的距离为  $0.027\text{ nm}$ , 距最近的 O 原子的距离是  $0.262\text{ nm}$ , 这个距离稍大于 Na 和 O 的离子半径之和( $0.230\text{ nm}$ ). 最近的 Na 离子间的距离为  $0.423\text{ nm}$ , 它比两个 Na 离子半径之和( $0.198\text{ nm}$ )大许多, 而且比它们原子半径之和( $0.332\text{ nm}$ )还要大, 因此这些 Na 离子间的相互作用较弱, 没有结合形成团簇. 从图 2(b)的 8 个 K 原子的平均吸附能曲线可看出, 8 个 K 原子沿着  $\beta$ -笼子的 8 个三度对称方向进入  $\beta$ -笼子过程中有两个稳定吸附构型, 一个稳定吸附构型对应 8 个 K 原子在  $\beta$ -笼子外, 每个 K 原子的平均吸附能为  $-4.18\text{ eV}$ , 距 6 边形中心的距离为  $0.016\text{ nm}$ , 距最近的 O 原子的距离为  $0.256\text{ nm}$ , 这个计算结果与实验结果( $0.257\text{--}0.259\text{ nm}$ )<sup>[13]</sup>相符得很好. 另一个稳定吸附构型对应 8 个 K 原子位于  $\beta$ -笼子的情形 K 离子距 6 边形中心的距离为  $0.013\text{ nm}$ , 平均每个 K 原子的吸附能为  $-3.78\text{ eV}$ , 其绝对值比第一种稳定吸附构型的吸附能的绝对值小.

由于  $\beta$ -笼子 6 边形的平均内径约  $0.2\text{ nm}$ , 比 K 离子直径( $0.276\text{ nm}$ )小, 8 个 K 离子进入  $\beta$ -笼子形成第二种稳定吸附构型需克服一定高度的势垒. 在我们的计算中, 所得势垒为  $2.24\text{ eV}$ , 这个值可能比实际的势垒要高, 因为在计算中没有考虑原子特别是 O 原子的弛豫. 事实上, 连接 Al 和 Si 原子的 O 原子, 在和其他原子, 如吸附的 Na 或 K 原子, 相互

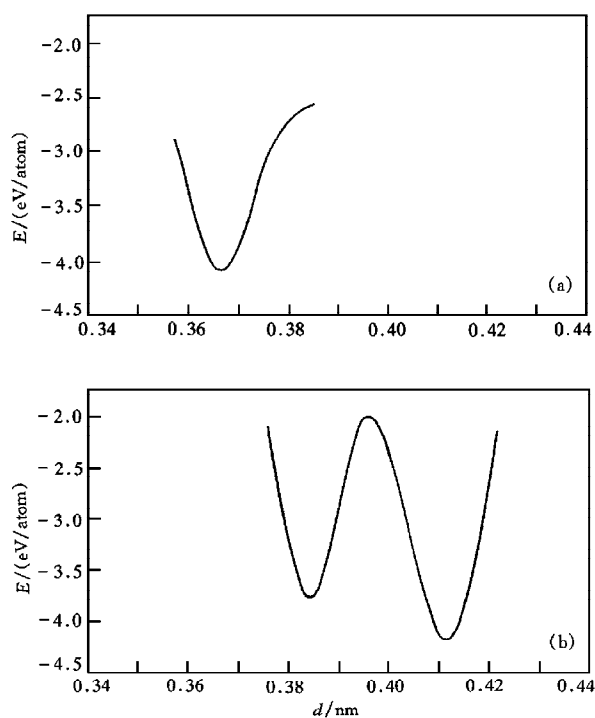


图2 (a)8个Na原子吸附时每个Na原子的平均吸附能随着距 $\beta$ 笼子中心的距离 $d$ 的变化而变化的关系曲线;(b)8个K原子吸附时每个K原子的平均吸附能随着距 $\beta$ 笼子中心的距离 $d$ 的变化而变化的关系曲线

作用时,很容易发生弛豫,同时保持Al-O-Si键角和键长不变.因此实际的势垒可能比我们的计算值要低,通过高温K原子可能能够克服这个势垒,从而形成这种吸附构型.在这种构型中,最近邻K-O距离为0.259 nm,K离子间距离为0.443 nm.这里K离子间距离比K离子半径之和0.276 nm大许多.这意味着在这种稳定构型中8个K离子也是分别吸附在各自的稳定吸附位6边形中心附近,彼此相距较远,没有形成团簇.

上面我们讨论了8个Na或K原子被 $\beta$ -笼子沿高对称方向吸附时的稳定吸附构型.从计算结果可以看出,吸附的Na或K原子并不像人们想象的那样,构成团簇,而是彼此相距较远,各自吸附在稳定吸附位上.这个结果事实上并不难理解,因为吸附的Na和K离子彼此由于均是正离子,相互排斥,它们不可能相距很近形成团簇.

随着沸石吸附的碱金属量的增加,体系的电子结构性质可能发生较大的变化.我们进一步考虑了14个Na或K原子被 $\beta$ -笼子吸附的情形.首先把6个Na或K原子置于 $\beta$ -笼子外的6个4边形面上,让另外8个Na或K像前面所考虑的吸附过程一样,沿着 $\beta$ -笼子的8个三度对称轴进入 $\beta$ 笼子.需要注意的是吸附的Na或K不太可能位于 $\beta$ -笼子外4边形面上,因该位置位于连接两 $\beta$ -笼子的四棱柱内,由于四边形内经比Na或K的原子直径小,故吸附的Na或K不能进入四棱柱内,然而,我们考虑这种吸附模型目的是为了研究当吸附的碱金属原子数目增多后(即电子数目增加后)体系电子结构的变化.吸附在 $\beta$ -笼子外4边形面上的Na或K原子,仅用来为沸石框架提供电子.图3(a)和(b)分别给出

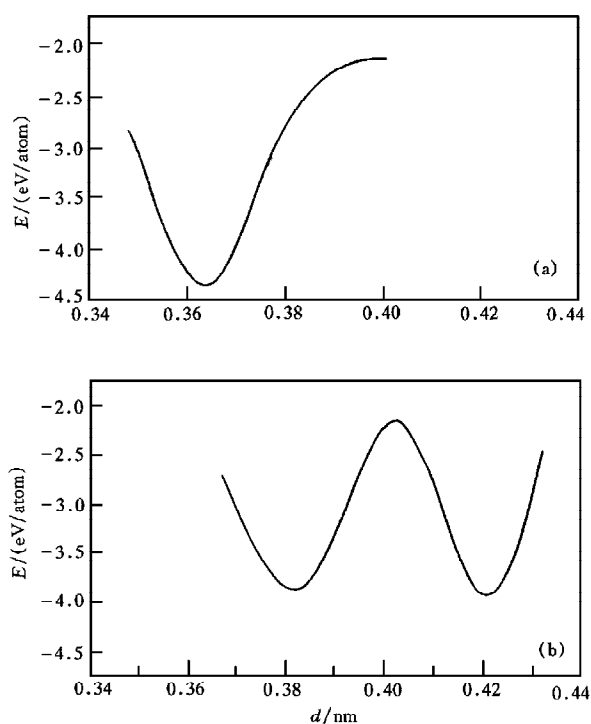


图3 (a)14个Na原子吸附时,其中的8个Na原子中每个Na原子的平均吸附能随着距 $\beta$ 笼子中心的距离 $d$ 的变化而变化的关系曲线;(b)14个K原子吸附时其中的8个K原子中每个K原子的平均吸附能随着距 $\beta$ 笼子中心的距离 $d$ 的变化而变化的关系曲线

了其中的8个Na或K原子的平均吸附能随着距 $\beta$ 笼子中心的距离 $d$ 的变化而变化的关系曲线.与图2比较,可以看出图3给出了相似的吸附能曲线,它们间小的差别是后者8个Na或K在 $\beta$ 笼子内距 $\beta$ 笼子中心的距离更小一些.表1给出了8个和14个Na或K原子所对应的稳定吸附构型的平均化学吸附能以及Na, K, O, Al和Si的平均电荷转移. Na或K与O间的距离 $d_{\text{Na(K)}-\text{O}}$ 及Na或K之间的距离 $d_{\text{Na(K)}-\text{Na(K)}}$ 也列在表中.从表中可以看出,对于14个Na或K原子吸附的情形位于 $\beta$ 笼子内的被吸附的Na或K原子间的距离也相当大,对Na为0.419 nm,对K为0.441 nm.这个结果意味着吸附的Na或K之间也没有形成团簇.

表 1

	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta Q_{\text{Na(K)}}/e$	$\Delta Q_{\text{O}}/e$	$\Delta Q_{\text{Al}}/e$	$\Delta Q_{\text{Si}}/e$	$d_{\text{Na(K)}-\text{O}}/\text{nm}$	$d_{\text{Na(K)}-\text{Na(K)}}/\text{nm}$
8Na	-4.15	1.00	-0.95	1.68	2.01	0.262	0.423
8K(内)	-3.72	1.07	-0.96	1.69	2.02	0.258	0.443
8K(外)	-4.18	1.09	-0.97	1.67	2.04	0.256	0.475
8Na'	-4.31	0.89	-0.98	1.64	1.95	0.263	0.419
8K'(内)	-3.89	0.92	-0.99	1.64	1.94	0.259	0.441
8K'(外)	-3.96	0.95	-0.99	1.63	1.95	0.257	0.485

表 1 为计算所得 8 个 Na 或 K 和 14 个 Na 或 K 所对应稳定吸附构型的平均化学吸附能  $\Delta E$ , 平均电荷转移  $\Delta Q$ , Na 或 K 之间及 Na-O 或 K-O 间的距离. 对于吸附 14 个 Na 或 K 情形, 表中给出的是其中的吸附在 6 边形中心附近的 8 个 Na 或 K 的情况, Na' 或 K' 对应这种吸附情形.

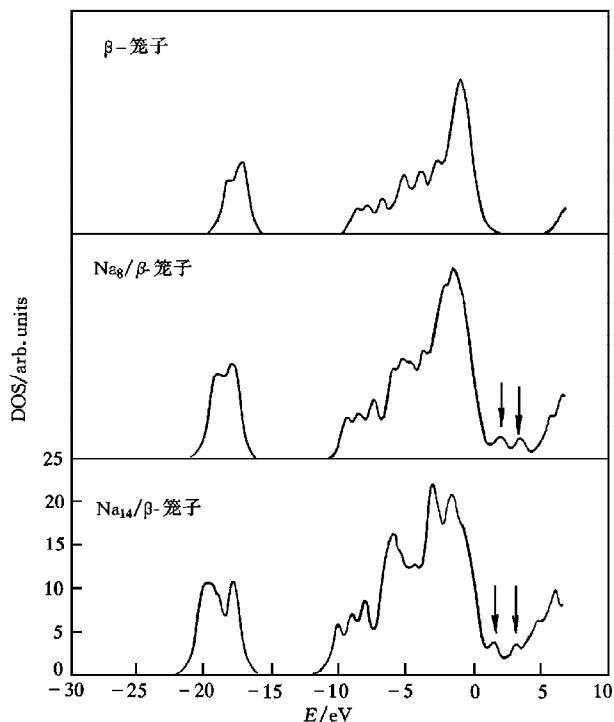


图 4  $\beta$ -笼子吸附 8 个和 14 个 Na 原子时, 吸附体系的态密度, 空  $\beta$ -笼子的态密度也给出作为比较

图 4 给出了上面稳定吸附体系的态密度, 空  $\beta$ -笼子的态密度也一并给出作为比较. 图中费米能级作为能量零点. 从图中可以看出当 8 个 Na 原子吸附进  $\beta$ -笼子后在空  $\beta$ -笼子的能隙中出现了两个未占据的峰. 这两个峰位于约 2.0 eV 和 3.5 eV 附近. 当吸附的 Na 原子数增至 14 个时, 这两个峰稍微向低能级方向移动(位于 1.7 eV 和 3.0 eV). 从图 5 和图 6 的分态密度图中可以看出这两个峰主要来自吸附的 Na 的 3s 贡献, 而且可看出 Na 的 3s 与 O 的 2p 轨道间有杂化. Takenari Goto 等人<sup>[6]</sup>测量了 LTA 型沸石掺入不同量 Na 后的吸收谱, 随着吸附的 Na 的量的增加, 在能级 3.1 eV, 2.8 eV, 2.1 eV, 1.4 eV 和 1.2 eV 处存在着吸收峰, 由我们计算所得的吸附体系 8Na/ $\beta$ -笼子和 14Na/ $\beta$ -笼子的态密度可看出前三个吸收带可能来自掺杂的  $\beta$ -笼子, 而另外两个吸收峰可能与  $\alpha$ -笼子有关, 其来源有待进一步研究.

图 7 给出了 K 的两个吸附体系 8K/ $\beta$ -笼子和 14K/ $\beta$ -笼子的态密度图. 从图中可以看出在空的  $\beta$ -笼子的能隙中出现一个峰, 该峰处于能级 2.2 eV 处. 从图 8 的分态密度图中可看出, 该峰主要来自于 K 的 4s 态的贡献, 而且可看出 O 的 2p 与 K 的 4s 之间有弱的杂

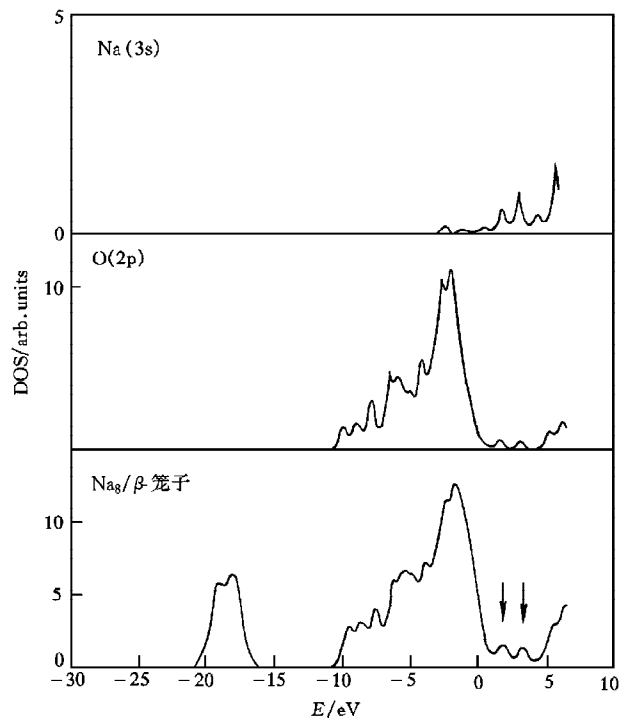


图 5 吸附 8 个 Na 时体系的总态密度及分态密度

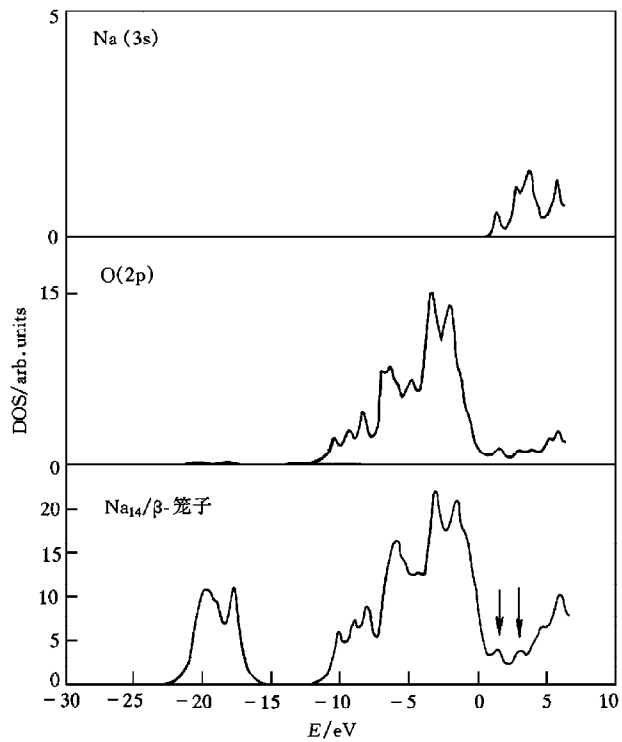


图 6 吸附 14 个 Na 时体系的总态密度及分态密度

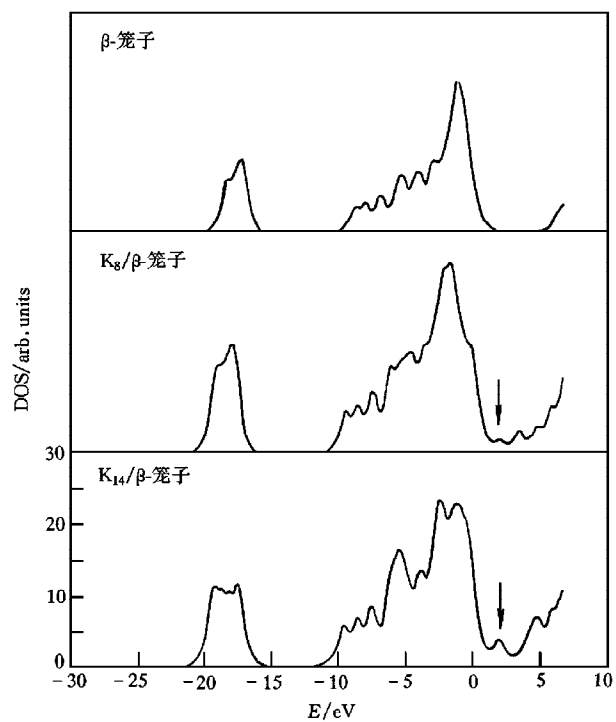


图 7  $\beta$ -笼子吸附 8 个和 14 个 K 原子时, 吸附体系的态密度, 空  $\beta$ -笼子的态密度也给出作为比较

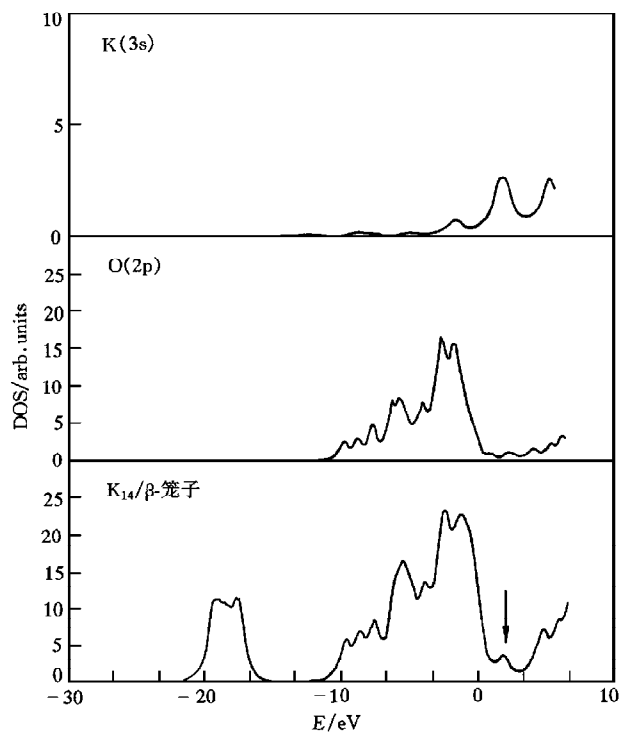


图 8 吸附 14 个 K 时体系的总态密度及分态密度



化. Takenari Goto 等人<sup>[6]</sup>的实验结果表明, 对 K 掺杂的 LTA 型沸石的确在 2.2 eV 附近存在有较强的吸收峰.

对  $\beta$ -笼子吸附不同量的 Na 和 K 后所得到的稳定吸附构型进行自旋极化的自洽计算, 得出了吸附体系磁性方面的信息. 表 2 给出了上面所讨论的稳定吸附体系的总磁矩, 即不同掺杂的  $\beta$ -笼子的总磁矩以及吸附的 Na 和 K 的平均磁矩, 从计算结果可看出, 平均吸附的每个 Na 和 K 的磁矩均较小, 但  $\beta$ -笼子的总磁矩还是较大的, 约 0.1—0.3 $\mu_B$ , 与 Yasuo Nozue 等人<sup>[5]</sup>的实验结果相符. 他们的实验结果表明, 在 LTA 型沸石中掺入不同量的 K 后, 当温度低于 4K 时, 吸附体系平均每个笼子的磁矩最大可为 0.24 $\mu_B$ , 体系表现为铁磁性.

表 2

	8Na	14Na	8Na/ $\beta$ -笼子	14Na/ $\beta$ -笼子	8K	14K	8K/ $\beta$ -笼子	14K/ $\beta$ -笼子
磁矩( $\mu_B$ )	0.01	0.02	0.10	0.31	0.01	0.01	0.12	0.22

表 2 为计算所得  $\beta$ -笼子掺入不同量的 Na 和 K 后, 形成不同的稳定构型时平均每个 Na 和 K 的磁矩及掺杂  $\beta$ -笼子的总磁矩.

## 4 结 论

本文利用第一性的离散变分方法研究了 8 个和 14 个 Na 或 K 被 LTA 型沸石的  $\beta$ -笼子吸附后的稳定构型及电子结构和磁性. 计算结果表明, 吸附的 Na 或 K 分别吸附在  $\beta$ -笼子的稳定吸附位 6 边形的心位附近, 它们之间相距较远 ( $>0.4$  nm), 没有形成团簇. 由于 Na 或 K 的吸附, 在空的  $\beta$ -笼子的能隙中出现一些杂质态, 这些态主要来自 Na 或 K 的最外层 3s, 4s 的贡献, 这些杂质峰的出现可能是导致体系产生某些吸收峰的原因. 计算所得平均每个吸附的 Na 或 K 原子的磁矩很小 (0.01—0.02 $\mu_B$ ), 但掺杂的  $\beta$ -笼子总磁矩约为 0.1—0.3 $\mu_B$ , 与实验结果基本一致.

- [1] R. M. Barrer, *Zeolite and Clay Mineral as Sorbents and Molecular Sieves* (Academic Press, New York/London, 1980).
- [2] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use* (Wiley, London, 1974).
- [3] D. G. Stucky, J. E. M. Dougall, *Science*, **247**(1990), 669.
- [4] Tetsuya Kodaira, Yasuo Nozue and Takenari Goto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **55**(1992), 218.
- [5] Yasuo Nozue, Tetsuya Kodaira and Takenari Goto, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 3789.
- [6] Takenari Goto, Yasuo Nozue and Tetsuya Kodaira, *Materials Science and Engineering*, **B19**(1993), 48.
- [7] Tetsuya Kodaira, Yasuo Nozue, Satoshi Ohwashi, Takenari Goto and Osamu Terasaki, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 12245.
- [8] C. U. Ursenbach, P. A. Madden, I. Stich and M. C. Payne, *J. Phys. Chem.*, **99**(1995), 6697.
- [9] Geert O. A. Janssens, Bart G. Baekelandt, helge Toufar, Wilfried J. Mortier and Robert A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem.*, **99**(1995), 3251.
- [10] D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 2887.
- [11] V. Gramlich and W. M. Meier, *Z. Kristallogr.* **133**(1971), 134.
- [12] V. Subramanian and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **81**(1977), 2249.

[13] J. J. Pluth and J. V. Smith, *J. Phys. Chem.*, **83**(1979), 741.

## STUDY ON STRUCTURAL, ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF ALKALI DOPED $\beta$ -CAGE

SUN QIANG YE LING

(*State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 23 March 1998; revised manuscript received 23 June 1998)

### ABSTRACT

The structural and electronic properties of eight and fourteen Na or K atoms adsorbed in the  $\beta$ -cage of zeolite LTA(Linde type A) have been studied by using the first-principles discrete variational method(DVM)based on the framework of local density formalism. The  $\beta$ -cage are used as a cluster to simulate the geometrical structures of alkali metal atoms incorporated into the zeolite cages. It is found that after Na and K atoms are adsorbed by the  $\beta$ -cage of zeolite LTA, the adsorbed Na or K cations prefer to stay near the hexagonal center site of the  $\beta$ -cage. Since the adsorbed Na or K cations are far away from each other( $>0.4$  nm), the interaction between them is weak and it is hard to say that they form a cluster. The calculated average moment of adsorbed Na or K is very small. For adsorbed eight and fourteen Na, the moments are  $0.01\mu_B$  and  $0.02\mu_B$ , respectively and the total moments of the doped  $\beta$ -cage are  $0.10\mu_B$  and  $0.31\mu_B$ . For adsorbed eight and fourteen K, the moments are all  $0.01\mu_B$  and the the total moments of the doped  $\beta$ -cage are  $0.12\mu_B$  and  $0.22\mu_B$ . These results are in agreement with the experimental observation.

PACC: 7420; 7120