

嵌入 La 和 Gd 原子的 Si₂₄ 笼团簇的稳定性*

王晓秋¹⁾ 王保林^{1)†}

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 Si₂₄ 富勒烯的稳定性. 结果表明 Gd@Si₂₄ 具有很高的磁性而 La@Si₂₄ 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@Si₂₄ 和 Gd@Si₂₄ 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 sp² 轨道杂化, 由于 Si 原子 sp³ 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^[1-8]. 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^[9-18], 用激光汽化超声膨胀技术, Beck^[9] 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^[9-14], 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^[16]. 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^[10]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^[16]. 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^[17, 18]. 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 sp³ 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 sp³ 结构, Si 等元素 sp³ 键原子的笼合物应该是稳定的, 如 Si 基、Ge 基等笼合物材料^[19-22]. 类似 C₂₀, C₂₄, C₂₈ 富勒烯的 Si₂₀(Ge₂₀), Si₂₄(Ge₂₄), Si₂₈(Ge₂₈) 笼是 Si 基和 Ge 基笼合材料的结构单元. 既然对于孤立的 Si₂₀ 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 Si₂₄, Si₂₈ 笼能否通过嵌入更大的金属原子使孤立的 Si₂₄, Si₂₈ 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 C₂₄ 富勒烯是一个 D_{6d} 对称性的十四面体笼, 而 Si₂₄ 的基态是一个如图 1 所示的三笼结构^[41], 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 Si_{24} 富勒烯,具有 T_h 和 D_{2d} 两种对称性的 La@Si_{24} 和 Gd@Si_{24} 笼具有高稳定性, Gd@Si_{24} 具有高的磁矩,而 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^[23]. 调节程序在共轭梯度近似(GGA)联合 Perdew, Burke 和 Enzerho(PBE)^[24]的交换关联函数,拟合全电子相

对论 DFT 的半壳赝势(DSP)^[25]和包括 d 极化函数(DND)^[23]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 2×10^{-3} a.u.,而最小位移判据为每原子 5×10^{-5} Å ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$). 对于 La@Si_{24} 和 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

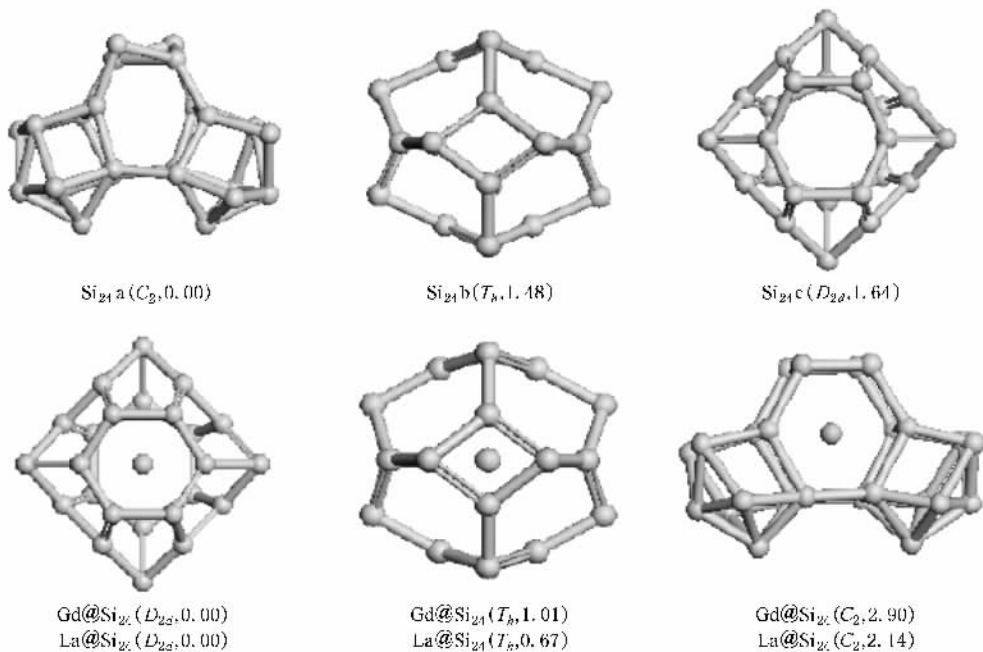


图 1 Si_{24} 及 La@Si_{24} , Gd@Si_{24} 团簇的结构图(第二行中心球为掺杂原子)

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 Si_{24} ^[7,8],而最近的系统研究^[4]表明 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, 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, 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, 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 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 Si₂₄ 及 La@Si₂₄, Gd@Si₂₄ 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_{imag})

团簇	对称性	E_b/eV	E_e/eV	E_g/eV	电荷/ e	M_m/μ_B (μ_B)	N_{imag}
Si ₂₄	C_2	-91.90578		0.402			0
Si ₂₄	T_h	-90.42992		0.786			0
Si ₂₄	D_{2d}	-90.26396		0.680			4
Gd@Si ₂₄	D_{2d}	-96.58521	6.018	0.219	-1.175	7.135	0
Gd@Si ₂₄	T_h	-95.57341	4.851	0.672	-1.057	-6.936	0
Gd@Si ₂₄	C_2	-93.67750	1.480	0.161	-0.606	-7.059	2
La@Si ₂₄	D_{2d}	-96.95066	6.396	0.446	-1.188	0.000	0
La@Si ₂₄	T_h	-96.27868	5.558	0.617	-0.929	0.000	0
La@Si ₂₄	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@Si₂₄ 和 Gd@Si₂₄- 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 Si₂₄ 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^[7, 8]以及包裹过渡金属原子的 Si 富勒烯结构^[9-15]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@Si₂₄- C_2 和 Gd@Si₂₄- 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@Si₂₄ 团簇中 Gd 原子磁矩 (μ_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 Si₂₄ 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^[17], 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 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 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 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 0.10(4 个原

子) 0.02(8 个原子)和 0.07(8 个原子)电子,还有一种原子得到 0.02(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 La@Si_{20} 团簇的计算结果完全一致. 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 La@Si_{24} 团簇没有磁矩形成. D_{2d} 和 T_h 结构的 Si_{24} 及 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.

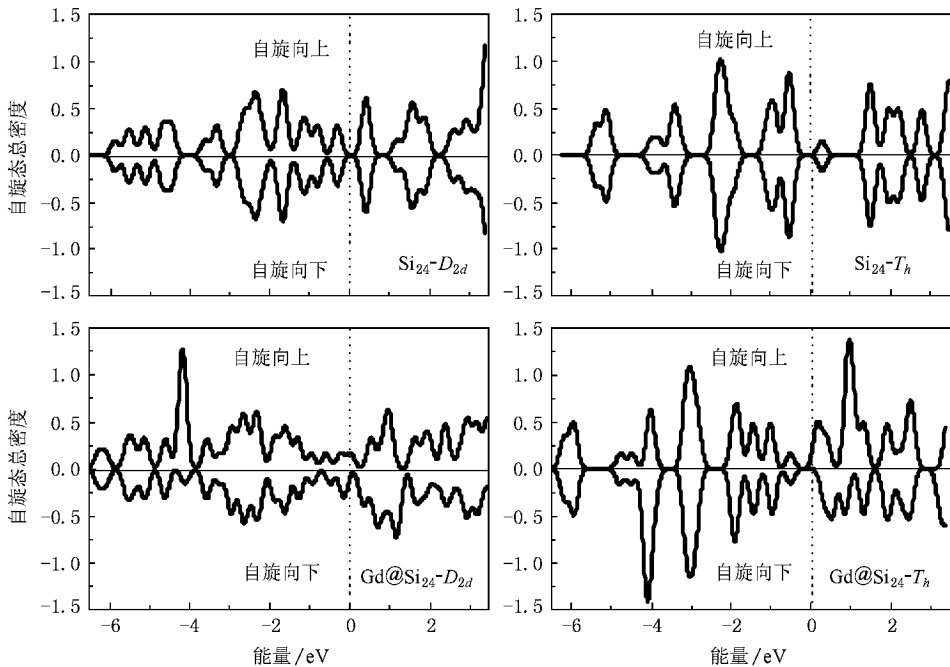


图 2 Si_{24} 及 Gd@Si_{24} 团簇的总电子自旋态密度,费米面在零点

我们注意到 Si_{24} 笼在尺寸和结构上与 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 C_{82} 的理论和实验工作^[26-29].本文预言的 La, Gd 嵌入的 Si_{24} 笼,在尺寸和电磁性质上有许

多相似之处, La@C_{82} 和 Gd@C_{82} 的磁矩与我们计算的 La@Si_{24} 和 Gd@Si_{24} 非常相似,即 La@C_{82} 磁矩较小而 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 Si_{20} 和 C_{60} 的情况.与包裹稀

土原子的 C_{82} 富勒烯一样,包裹稀土金属原子的 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

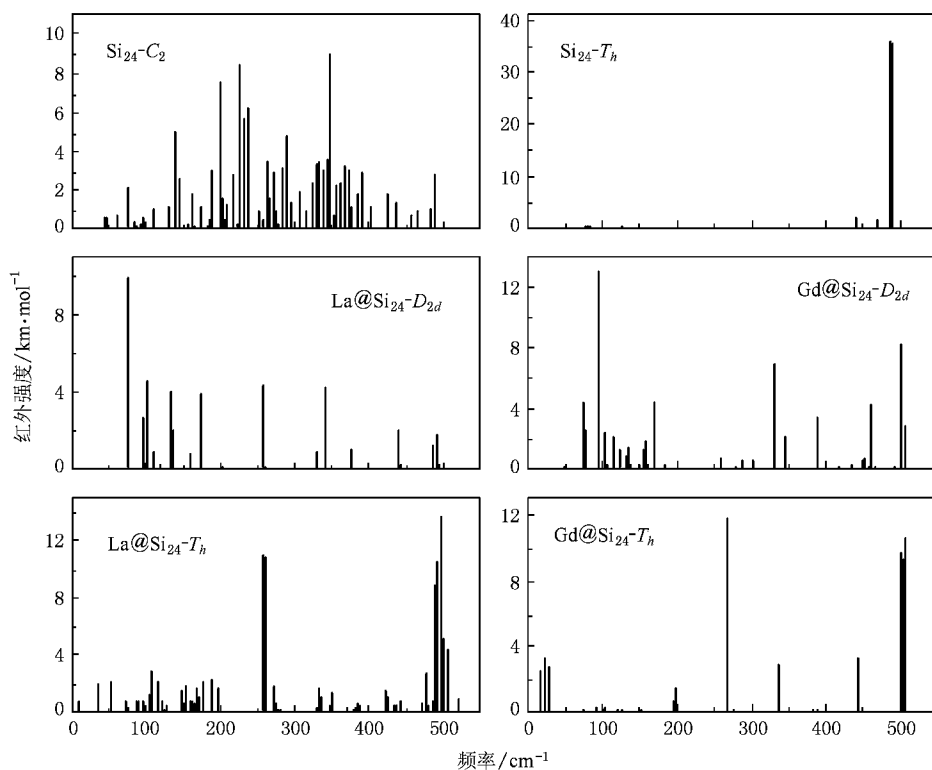


图3 无虚模的 Si_{24} 及 La@Si_{24} , Gd@Si_{24} 团簇的振动谱

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 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 cm^{-1} ,而 $\text{La@Si}_{24}-T_h$ 的简并振动主峰分别是 258.3 和 258.9 cm^{-1} ,下一个峰是 488.2, 491.8 和 496.5 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 cm^{-1} 对应于 Gd 原子,而 502.2, 502.4 和 502.8 cm^{-1} 对应 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 Si_{24} 富勒烯, Gd@Si_{24} 具有很高的磁性而 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 Si₂₄ by La and Gd encapsulation^{*}

Wang Xiao-Qiu¹⁾ Wang Bao-Lin¹⁾²⁾

¹⁾ Department of Physics ,Huaiyin Teachers College ,Huai'an 223001 ,China)

²⁾ 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 Si₂₄ with T_h and D_{2d} symmetries in the neutral state stabilized by lanthanum and gadolinium encapsulation. The electronic and magnetic properties of La@Si₂₄ and Gd@Si₂₄ are calculated using spin unrestricted DFT. The higher spin magnetic moment is achieved for Gd@Si₂₄ and the magnetic moment of La@Si₂₄ is completely quenched. These results could possibly lead to new phases and derivatives of silicon.

Keywords : La@Si₂₄ and Gd@Si₂₄ clusters , spinpolarized density functional theory , stability of clusters , electronic and magnetic properties

PACC : 3640 , 6146 , 7115 , 7320

^{*} 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).

[†] Corresponding author. E-mail: blwang@hyit.edu.cn