

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.21

СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
В НАНОСТРУКТУРАХ ЗОЛОТА

© 2025 г. Е. Р. Созыкина<sup>a,\*</sup>, С. А. Созыкин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Южно-Уральский государственный университет, пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

\*e-mail: sozykinaer@susu.ru

Поступила в редакцию 07.09.2024 г.

После доработки 18.12.2024 г.

Принята к публикации 26.12.2024 г.

Сообщается о влиянии учета спин-орбитального взаимодействия на атомную и электронную структуру 0D (кластеры), 1D (золотые нанотрубки) и 2D (монослои) золота. Актуальность работы заключается в том, что с одной стороны, золотые наноструктуры находят широкое применение, в частности в сенсорике и медицине, с другой стороны, из-за ограниченности вычислительных ресурсов при теоретическом изучении таких объектов исследователи могут пренебрегать некоторыми эффектами и важно понимать, какие ошибки могут быть связаны с таким пренебрежением. Исследование проведено на большом наборе объектов: шесть изомеров кластера Au<sub>25</sub>, золотые нанотрубки девяти разных радиусов и плоском монослое золота, что позволило комплексно оценить влияние спин-орбитального взаимодействия. Было показано, что энергии когезии всех золотых нанотрубок, кроме самой тонкой из рассмотренных, лежат в диапазоне от энергии когезии золотых нанокластеров до энергии когезии монослоя золота. Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к уменьшению межатомных расстояний Au–Au и изменению электронной структуры нанообъектов золота. При этом для нанокластеров возможно существенное изменение положения энергетических уровней, отражающее изменение структуры кластера. Для нанотрубок и голдена вблизи уровня Ферми происходит лишь расщепление энергетических уровней.

**Ключевые слова:** голден, золотая нанотрубка, кластер Au<sub>25</sub>, DFT, зонная структура, спин-орбитальное взаимодействие

**DOI:** 10.31857/S0015323025020107, **EDN:** AYRMMZ

ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к наноматериалам на основе золота связан с широким спектром возможностей их практического использования, особое место среди которых занимают сенсорика и медицинские приложения [1, 2]. Золото на наномасштабе может быть структурировано по-разному: нанокластеры, нанопроволоки [3], плоское монослойное золото (голден) [4].

Кластеры золота находят применение в усилении поверхностью спектров комбинационного рассеяния [5], что позволяет рассматривать их как сенсоры [6]. Помимо нестабилизированных кластеров золота большое внимание в последнее время привлекают их стабилизированные аналоги, активно используемые, например, в реакциях выделения водорода [7] и реакциях восстановления кислорода [8]. Дело в том, что атомная структура кластеров золота и их электронная структура [9] оказываются существенным

образом зависящими от химического окружения (наличия стабилизирующих фрагментов), и нет никаких оснований полагать, что свойства кластеров остаются неизменными при стабилизации. Изменяются свойства кластеров и при взаимодействии друг с другом: отклик отдельных кластеров на внешние воздействия может быть усилен вследствие формирования сверхструктур [10].

Золотые нанопроволоки находят применение в носимой биоэлектронике и в качестве токопроводящих каналов [11]: нанопроволоки позволяют сформировать более качественный контакт металл–полимер по сравнению с золотой фольгой за счет большей площади контакта [12]. Ориентированные вертикально подложке массивы золотых нанопроволок используются для высокочувствительного детектирования патогенов с использованием метода поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния [13]. В работе [14] сообщается об

изготовлении переключателей и тензодатчиков на основе золотых нанопроводов. Золотые наноструктуры активно используются совместно с углеродными материалами. Графитовые электроды, модифицированные дендритными золотыми наноструктурами, могут использоваться как сенсор глюкозы [15]. Углеродные нанотрубки, функционализированные золотыми нанонитями, применяются для детектирования бисфенола А [16]. Функционализированные многостенные углеродные нанотрубки, декорированные наночастицами золота, могут выступать в роли сильнодействующих антибактериальных материалов [17].

Золото, как и ряд других элементов [18, 19], может существовать в форме нанотрубок [20, 21], являющихся частным случаем нанопроволок. Недавно было экспериментально получено двумерное золото [4], возможность получения которого долгое время была под вопросом. Из-за относительно слабых связей между атомами золота в нанотрубках и голдене они не рассматриваются в качестве упрочняющей фазы в композитах, как это имеет место в случае углеродных нанотрубок [22, 23]. Таким образом, на сегодняшний день достоверно можно говорить о существовании золота в нуль-, одно- и двумерном состоянии. При компьютерном моделировании свойств таких объектов широко используются квантово-химические программы, реализующие теорию функционала плотности.

В рамках теории функционала электронной плотности были изучены колебательные спектры [24], электронная структура [25–27], электрическая проводимость [25, 28] одностенных золотых нанотрубок (ОЗНТ) и адсорбция атомов ОЗНТ [27] и молекул голденом [30]. Исследована зависимость электронной структуры ОЗНТ от механических деформаций [28, 31]. В работе [32] показано, что кластеры золота из 24 атомов и более в ряде случаев обладают полой каркасной структурой, похожей на нанотрубки.

Для “тяжелых” элементов, к которым относится золото, в DFT расчетах следует учитывать релятивистские поправки и спин-орбитальное взаимодействие. Учет спин-орбитального взаимодействия в изомерах кластера  $\text{Au}_{13}$  увеличивает разницу энергий между плоскими и “объемными” изомерами и приводит к сокращению длины связей [33].

В работе [34] при обсуждении зонной структуры голдена говорится о сильном спин-орбитальном взаимодействии, но оно не проиллюстрировано. В работе [27] упоминается о возможности учета спин-орбитального взаимодействия, но указаний на его использование

для расчета зонной структуры голдена нет. Между тем зонные спектры голдена, приведенные в работах [34] и [27], заметно отличаются. К сожалению, в упомянутых работах использованы разные инструменты моделирования и невозможно отнести наблюдаемые отличия к влиянию спин-орбитального взаимодействия.

Ранее нами проведены исследования золотых нанотрубок как в рамках теории функционала плотности [35, 36], так и путем аналитического решения уравнений модели Хаббарда [37]. Цель настоящей работы состоит в определении влияния спин-орбитального взаимодействия на электронную структуру золота пониженной размерности: кластеров, нанотрубок и плоского монослоя золота.

## МОДЕЛИ И МЕТОД

Объектами моделирования выступали кластеры из 25 атомов золота  $\text{Au}_{25,m}$ , где  $m = 1\text{--}6$ , золотые нанотрубки с зеркальной симметрией  $(n, 0)$ , где  $n = 3\text{--}10$ , двумерное золото — голден. На рис. 1 показаны их атомные структуры. В качестве стартовой конфигурации кластеров рассматривали пять структур кластера  $\text{Au}_{25}$  из работы [30] ( $m = 1\text{--}5$ ) и золотая основа стабилизированного кластера [7] ( $m = 6$ ).

Моделирование выполнено методом функционала электронной плотности, реализованным в программе VASP [38], использующей базис плоских волн. Энергию отсечки базиса плоских волн выбирали равной 600 эВ. Использовали PAW псевдопотенциал и обменно-корреляционный функционал PBE.

Программа VASP предполагает наличие периодических граничных условий. Для случая кластеров размер простой кубической расчетной ячейки составлял  $2.5 \times 2.5 \times 2.5$  нм. Расчетную ячейку для моделирования нанотрубок выбирали прямоугольной с параметром трансляции 2.5 нм в направлениях, перпендикулярных оси нанотрубки.

Расчетная ячейка для голдена была гексагональной с параметром трансляции 2.5 нм в направлении, перпендикулярном плоскости голдена. Не указанные выше параметры трансляции определяли для каждой модели независимо из условия минимума полной энергии.

При разбиении обратного пространства по схеме Монкхорста–Пака для указанных выше направлений с параметром трансляции 2.5 нм брали по одной  $k$ -точке. В направлении оси нанотрубок брали 61  $k$ -точку. Для голдена сетку в обратном пространстве задавали разбиением  $51 \times 51 \times 1$  точек.

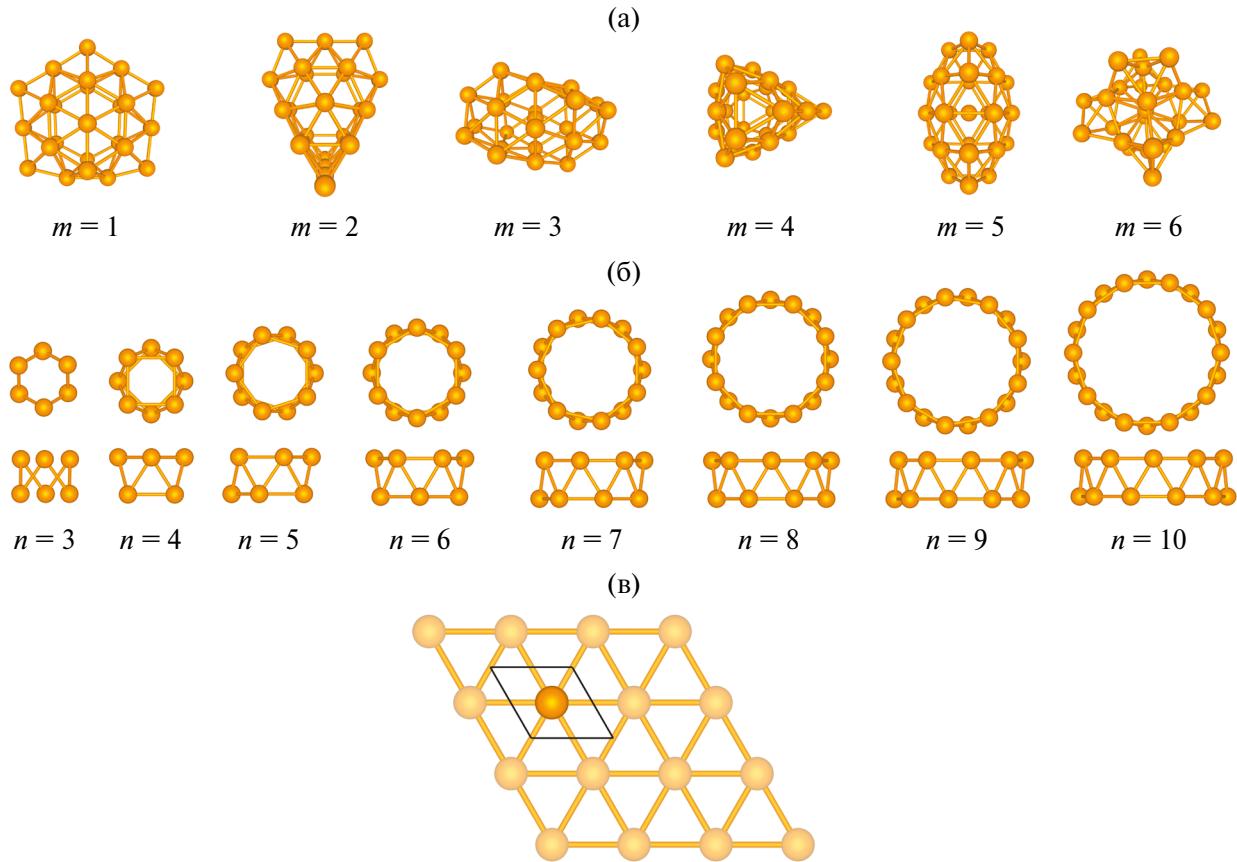


Рис. 1. Модели (а) кластеров  $\text{Au}_{25,m}$ , где  $m = 1-6$ , (б) ОЗНТ с индексами хиральности  $(n, 0)$ ,  $n = 3-10$  и (в) голдена.

Стартовые атомные структуры золотых нанотрубок и голдена, иллюстрации всех моделей получены с помощью программы GUI4dft [39]. Для построения зонной структуры использована программа sumo [40].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку рассматриваемые в данной работе кластеры из атомов золота состоят из одинакового количества атомов, оценивать их относительную энергетическую привлекательность можно по полной энергии. Рассчитанные относительные полные энергии изомеров  $\text{Au}_{25}$  приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что несмотря на существенное отличие использованного нами подхода к моделированию, относительные энергии изомеров  $\text{Au}_{25,1}$ ,  $\text{Au}_{25,2}$  и  $\text{Au}_{25,4}$  согласуются количественно. Для изомеров  $\text{Au}_{25,3}$  и  $\text{Au}_{25,5}$  отличие составляет 40%. Это можно объяснить тем, что энергия изомеров  $\text{Au}_{25,1}$ ,  $\text{Au}_{25,2}$ ,  $\text{Au}_{25,4}$  понижается приблизительно на одинаковую величину при оптимизации структуры без ограничений по симметрии, а для изомеров  $\text{Au}_{25,3}$  и  $\text{Au}_{25,5}$  заметных изменений энергии в ходе оптимизации структуры не наблюдается. Относительные энергии

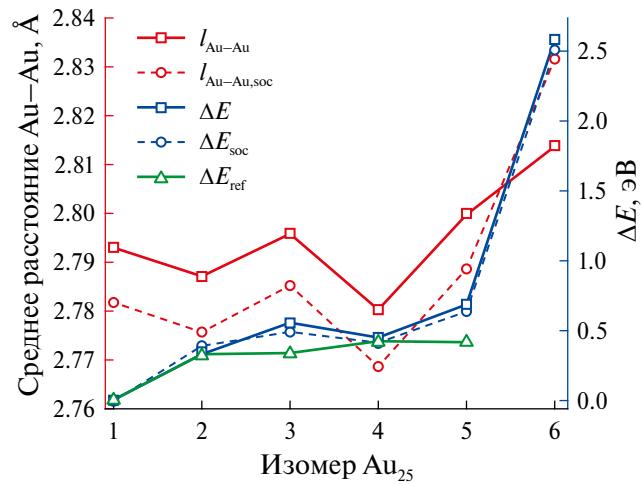


Рис. 2. Средние межатомные расстояния  $l_{\text{Au}-\text{Au}}$  и относительные энергии  $\Delta E$  изомеров  $\text{Au}_{25}$ . Индекс “soc” относится к результатам, полученным при учете спин-орбитального взаимодействия.  $\Delta E_{\text{ref}}$  – относительные энергии соответствующих стартовых конфигураций кластеров согласно [32].

изомеров  $\text{Au}_{25,m}$  для  $m = 1-5$  в разы меньше соответствующей величины, рассчитанной для кластера  $\text{Au}_{25,6}$ . Это означает, что структура, полученная оптимизацией “ядра” стабилизированного

лигандами кластера золота, действительно энергетически невыгодна. Она является метастабильной, поскольку в процессе оптимизации не происходит перехода в какой-либо другой изомер.

Средние межатомные расстояния (среди не превышающих 3 Å) для большинства изомеров  $\text{Au}_{25}$  уменьшаются при учете спин-орбитального взаимодействия, но не более чем на 0.6 % (рис. 2). Менее чем на 0.4 % изменяется равновесный период трансляции нанотрубок и голдена. Подобное поведение межатомных расстояний наблюдается и в изомерах  $\text{Au}_{13}$  [33]. Отметим, однако, что увеличение среднего межатомного расстояния для изомера  $\text{Au}_{25,6}$  означает не удлинение связей, а увеличение их количества за счет попадания в анализируемый диапазон расстояний большего числа пар атомов. При этом для трех из шести изомеров ( $m = 3, 5, 6$ ) спин-орбитальное взаимодействие привело к уменьшению разнообразия длин связей, что можно отнести к повышению степени симметричности структуры.

Для оценки энергетической стабильности каждой модели рассчитывали энергию когезии  $E_{\text{coh}}$  и образования  $E_{\text{form}}$ :

$$E_{\text{coh}} = \frac{nE_{\text{at}} - E_{\text{model}}}{n},$$

$$E_{\text{form}} = \frac{E_{\text{model}} - n\mu}{n},$$

где  $E_{\text{model}}$  – энергия расчетной ячейки,  $n$  – количество атомов в расчетной ячейке,  $E_{\text{at}}$  – энергия одного изолированного атома золота,  $\mu$  – химический потенциал, принимаемый равным энергии одного атома в ГЦК-кристалле золота. Рассчитанные энергии когезии и образования с учетом спин-орбитального взаимодействия приведены в табл. 1. На рис. 3 приведено сравнение энергий образования полученных с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия.

Из табл. 1 видно, что все полученные энергии когезии меньше энергии когезии ГЦК-золота 3.20 эВ [32]. Среди исследованных нами золотых наночастиц максимальной энергией когезии обладает голден, который можно представить золотой нанотрубкой бесконечно большого радиуса. Несмотря на то что в работе рассмотрены нанотрубки относительно небольшого радиуса (до 4.4 Å), энергия когезии самой толстой нанотрубки меньше энергии когезии голдена всего на 3 %. Энергии когезии изомеров  $\text{Au}_{25}$  сопоставимы с энергией когезии самых тонких из рассмотренных нами нанотрубок.

При учете спин-орбитального взаимодействия энергия когезии для всех рассмотренных в данной работе золотых наночастиц возрастает приблизительно на 0.1 эВ. Для золотых

Таблица 1. Энергии когезии  $E_{\text{coh}}$  и образования  $E_{\text{form}}$  золотых нанообъектов

Объект	$E_{\text{coh}}$ , эВ	$E_{\text{form}}$ , эВ
$\text{Au}_{25,1}$	2.47	0.70
$\text{Au}_{25,2}$	2.46	0.71
$\text{Au}_{25,3}$	2.45	0.71
$\text{Au}_{25,4}$	2.46	0.71
$\text{Au}_{25,5}$	2.45	0.72
$\text{Au}_{25,6}$	2.37	0.80
ОЗНТ (3, 0)	2.38	0.79
ОЗНТ (4, 0)	2.50	0.66
ОЗНТ (5, 0)	2.63	0.53
ОЗНТ (6, 0)	2.72	0.45
ОЗНТ (7, 0)	2.72	0.45
ОЗНТ (8, 0)	2.78	0.38
ОЗНТ (9, 0)	2.80	0.37
ОЗНТ (10, 0)	2.80	0.36
Голден	2.89	0.28

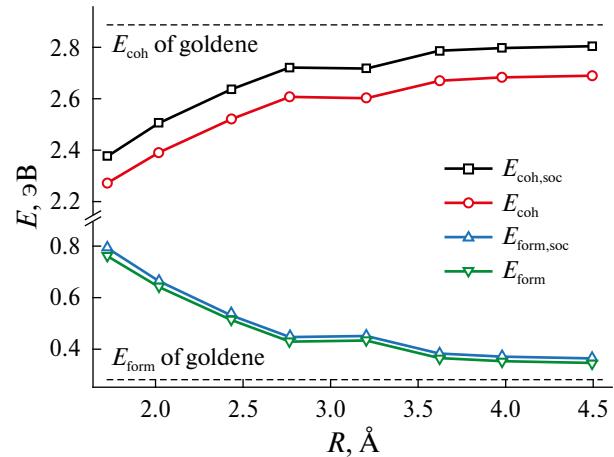


Рис. 3. Энергии когезии и образования золотых нанотрубок как функция их радиуса.

нанотрубок это показано на рис. 3. Аналогичные рассуждения можно было привести на основании анализа энергии образования рассмотренных нами золотых нанообъектов.

В работе [33] сообщается о том, что спин-орбитальное взаимодействие существенно влияет на величину щели HOMO-LUMO изомеров кластера  $\text{Au}_{13}$ . Как видно из рис. 4, ширина щели HOMO-LUMO изменяется при учете спин-орбитального взаимодействия и в изомерах  $\text{Au}_{25}$ , но оно происходит не столько из-за расщепления уровней, сколько из-за изменения положений уровней в ходе дополнительной оптимизации структуры.

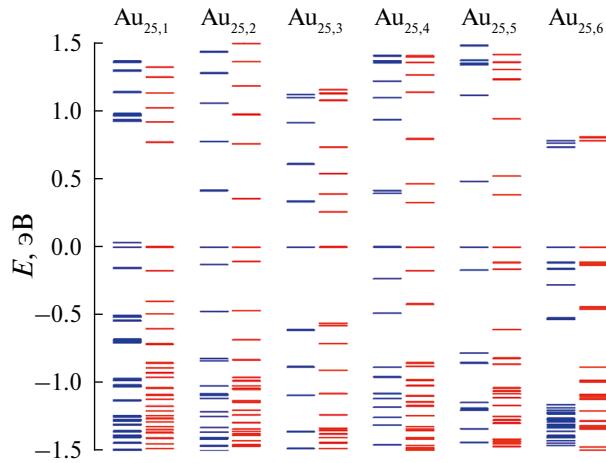


Рис. 4. Энергетические уровни кластеров  $\text{Au}_{25}$  с учетом (красные линии) и без учета (синие линии) спин-орбитального взаимодействия. Энергия отсчитывается от HOMO.

Золотые нанотрубки обладают металлическим типом электрической проводимости [28, 35, 36]. Вклад в плотность состояний на уровне Ферми вносят  $5d$ - и  $6s$ -электроны. Большая часть  $5d$ -состояний лежит ниже уровня Ферми, поэтому несмотря на то что на  $5d$ -уровне 10 электронов, а на  $6s$  всего один, вклад  $5d$ -электронов лишь для нескольких исследованных нанотрубок (ОЗНТ (3, 0) и ОЗНТ (5, 0)) в разы превышал вклад от  $6s$ -электронов. Для большинства ОЗНТ вклад  $6s$ -электронов в плотность состояний на уровне Ферми является преобладающим. Для нанотрубок из платины спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению дисперсионных кривых до 0.5 эВ [41]. Аналогичный эффект мы наблюдаем для золотых нанотрубок (рис. 5), но величина расщепления меньше. Для

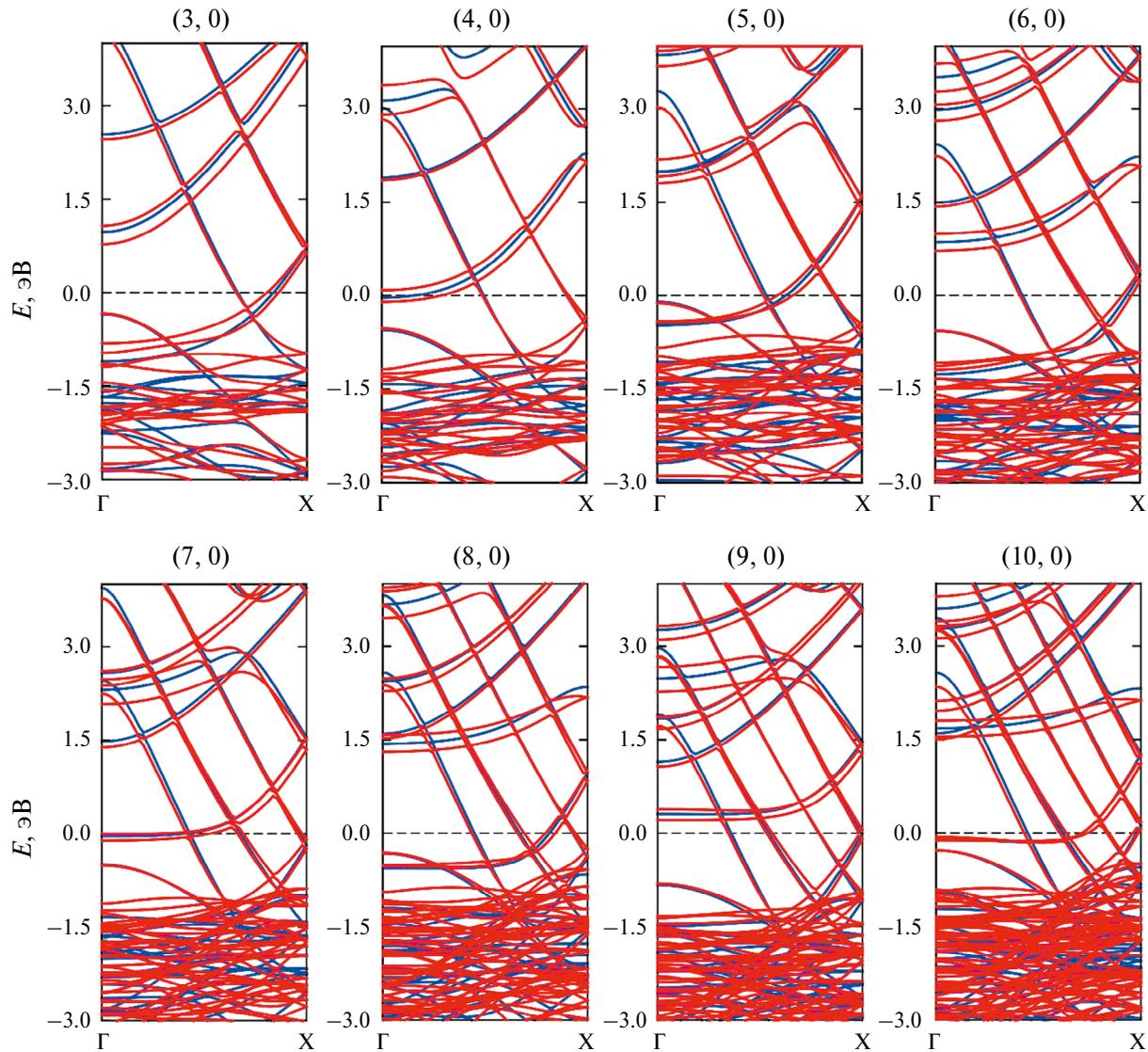


Рис. 5. Зонная структура золотых нанотрубок  $(n, 0)$ , где  $n = 3-10$ . Красные линии – с учетом спин-орбитального взаимодействия, синие – без учета.

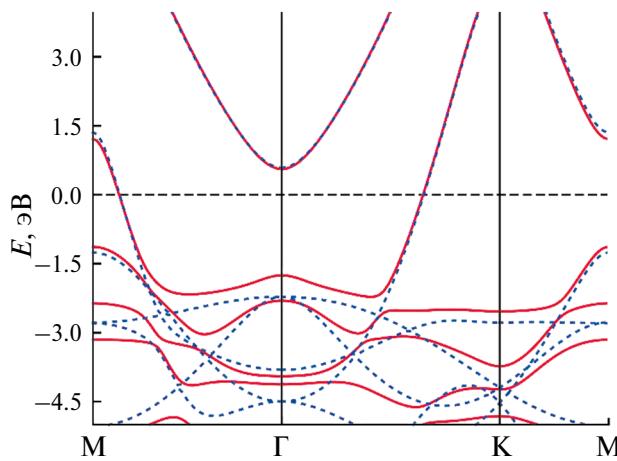


Рис. 6. Зонная структура голдена без (синие пунктирные линии) и с (красные линии) учетом спин-орбитального взаимодействия.

голдена о расщеплении 0.5 эВ можно говорить лишь для состояний, отстоящих от уровня Ферми более чем на 1 эВ (рис. 6), а наибольшее влияние оказывается на состояния в валентной зоне.

## ВЫВОДЫ

В работе показан диапазон возможных изменений структурных и электронных свойств золотых кластеров, нанотрубок и двумерного монослоя золота в зависимости от учета/неучета спин-орбитального взаимодействия при моделировании в приближении обобщенных градиентов теории функционала электронной плотности.

Показано, что учет спин-орбитального взаимодействия может привести к заметным изменениям в электронной структуре нанокластеров вблизи уровня HOMO, в то время как для нанотрубок и плоского монослоя золота такое влияние вблизи уровня Ферми заметно слабее. Это обстоятельство объясняется тем, что помимо сокращения средних межатомных расстояний Au–Au во всех золотых нанообъектах из-за спин-орбитального взаимодействия, в кластерах возможно и изменение “степени симметричности” системы.

Минимальной энергией когезии обладают золотые нанокластеры. Это означает, что одномерные и двумерные золотые наноструктуры более стабильны: требуется большая энергия для того, чтобы разделить их на невзаимодействующие атомы. Наряду с ожидаемым результатом о том, что энергии образования всех рассмотренных наночастиц положительны по сравнению с ГЦК-золотом, было показано, что энергии образования уменьшаются с увеличением радиуса

золотых нанотрубок, предельным случаем которых выступает плоский монослой золота.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu X., Wei L., Wang X., He S., Yan Y., Li Q.H., Hu C., Ling Y. Flexible strain sensors based on gold nanowire dominoes for human motion detection // Mater. Today Commun. 2023. V. 35. P. 105703.
2. Zhou F., Shu L., Yimei T., Li W., Hai L., Zhang X., Li Y., Gao F. Wearable electrochemical glucose sensor of high flexibility and sensitivity using novel mushroom-like gold nanowires decorated bendable stainless steel wire sieve // Anal. Chim. Acta. 2024. V. 1288. P. 342148.
3. Hassan H., Sharma P., Hasan M.R., Singh S., Thakur D., Narang J. Gold nanomaterials – The golden approach from synthesis to applications // Mater. Sci. Energy Technol. 2022. V. 5. P. 375–390.
4. Kashiwaya S., Shi Y., Lu J., Sangiovanni D.G., Greczynski G., Magnuson M., Andersson M., Rosen J., Hultman L. Synthesis of goldene comprising single-atom layer gold // Nature Synthesis. 2024. V. 3. № 6. P. 744–751.
5. Al-Otaibi J.S., Mary Y.S., Mary Y.S., Acharjee N., Al-Saadi A.A., Gamberini M.C. Influence of pyramidal  $M_{20}$  ( $M = \text{Cu, Ag and Au}$ ) clusters on SERS and non-covalent interactions toward tuberculosis drug pretomanid (PTD): DFT study // J. Comput. Biophys. Chem. 2024. V. 23. № 1. P. 47–61.
6. Al-Otaibi J.S., Mary Y.S., Mary Y.S., Al-Saadi A.A. Revealing the adsorption nature of disulfiram on metal clusters (Au, Pt, Ag, Pd, Cu, and Ni): DFT analysis, SERS enhancement and sensor properties // Comput. Theor. Chem. 2024. V. 1235. P. 114543.
7. López-Estrada O., Mammen N., Laverdure L., Melander M.M., Häkkinen H., Honkala K. Computational criteria for hydrogen evolution activity on ligand-protected  $\text{Au}_{25}$ -based nanoclusters // ACS Catal. 2023. V. 13. P. 8997–9006.
8. Sun Z., Wang J., Su L., Gu Z., Wu X.P., Chen W., Ma W. Dynamic evolution and reversibility of a single  $\text{Au}_{25}$  nanocluster for the oxygen reduction reaction // J. Am. Chem. Soc. 2024. V. 146. P. 20059–20068.
9. Katsiev K., Lozova N., Wang L., Sai Krishna K., Li R., Mei W.N., Skrabalak S.E., Kumar C.S.S.R., Losovyj Y. The electronic structure of  $\text{Au}_{25}$  clusters: Between discrete and continuous // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 14711–14715.
10. Kim S., Kim H., Lee C., Park I., Kim Y., Moon D., Shim J.H., Ryu S., Park S.S.  $\text{Au}_{25}$  cluster-based atomically precise coordination frameworks and emission engineering through lattice symmetry // ACS Nano. 2024. V. 18. P. 29036–29044.
11. Zhang H., Lin F., Cheng W., Chen Y., Gu N. Hierarchically oriented jellyfish-like gold nanowires film

- for elastronics // *Adv. Funct. Mater.* 2023. V. 33. P. 2209760.
12. *Ikeda T.* Gold nanowire mesh electrode for electromechanical device // *Sci. Rep.* 2023. V. 13. P. 16669.
  13. *Li K., Yang Y., Xu C., Ye Y., Huang L., Sun L., Cai Y., Zhou W., Ge Y., Li Y., Zhang Q., Wang Y., Liu X.* Vertical gold nanowires-based surface-enhanced Raman scattering for direct detection of ocular bacteria // *Sensors Actuators B Chem.* 2023. V. 380. P. 133381.
  14. *Kim T.Y., Hong S.H., Jeong S.H., Bae H., Cheong S., Choi H., Hahn S.K.* Multifunctional intelligent wearable devices using logical circuits of monolithic gold nanowires // *Adv. Mater.* 2023. V. 35. P. 2303401.
  15. *German N., Popov A., Ramanavicius A., Ramanaviciene A.* Development and practical application of glucose biosensor based on dendritic gold nanostructures modified by conducting polymers // *Biosensors.* 2022. V. 12. P. 641.
  16. *Chang F., Ren K., Li S., Chang F., Ren K., Li S., Su Q., Peng J., Tan J.* A voltammetric sensor for bisphenol A using gold nanochains and carbon nanotubes // *Eco-toxicol. Environ. Saf.* 2023. V. 252. P. 114588.
  17. *Ahmed D.S., Mohammed M.K.A.* Studying the bactericidal ability and biocompatibility of gold and gold oxide nanoparticles decorating on multi-wall carbon nanotubes // *Chem. Pap.* Springer International Publishing. 2020. V. 74. P. 4033–4046.
  18. *Tomilina O.A., Konshyna A.A., Milyukovaa E.T., Tomilin S.V., Berzhansky V.N.* Correlation of the size factors of nanocatalyzer and carbon nanotubes // *Phys. Met. Metallogr.* 2022. V. 123. № 11. P. 1112–1116.
  19. *Kozlovskiy A.L., Shlimasa D.I., Shumskayac A.E., Kaniukov E.Y., Zdorovets M.V., Kadyrzhanov K.K.* Influence of electrodeposition parameters on structural and morphological features of Ni nanotubes // *Phys. Met. Metallogr.* 2017. V. 118. № 2. P. 164–169.
  20. *Oshima Y., Onga A., Takayanagi K.* Helical gold nanotube synthesized at 150 K // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 205503.
  21. *Serra M., Arenal R., Tenne R.* An overview of the recent advances in inorganic nanotubes // *Nanoscale.* 2019. V. 11. № 17. P. 8073–8090.
  22. *Sheinerman A.G.* Mechanical properties of metal matrix composites with graphene and carbon nanotubes // *Phys. Met. Metallogr.* 2022. V. 123. № 1. P. 57–84.
  23. *Liu D.X.* Microstructures, properties and strengthening mechanisms of titanium matrix composites reinforced by in situ synthesized TiC and unreacted carbon nanotubes // *Phys. Met. Metallogr.* 2021. V. 122. P. 1551–1560.
  24. *Zhou J., Dong J.* Vibrational properties of single-walled gold nanotubes from first principles // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 155423.
  25. *Cai Y., Zhou M., Zeng M., Zhang C., Feng Y.P.* Adsorbate and defect effects on electronic and transport properties of gold nanotubes // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. P. 215702.
  26. *Liu Q., Xu C., Wu X., Cheng L.* Electronic shells of a tubular  $\text{Au}_{26}$  cluster: A cage-cage superatomic molecule based on spherical aromaticity // *Nanoscale.* 2019. V. 11. № 28. P. 13227–13232.
  27. *Ono S., Yoshioka H.* Breakdown of continuum elasticity due to electronic effects in gold nanotubes / arXiv: 2411.08289. 2024.
  28. *Senger R., Dag S., Ciraci S.* Chiral single-wall gold nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 196807.
  29. *Goduljan A., Juarez F., Mohammadzadeh L., Quaino P., Santos E., Schmickler W.* Screening of ions in carbon and gold nanotubes – A theoretical study // *Electrochim. commun.* 2014. V. 45. P. 48–51.
  30. *Pathania Y., Kapoor P.* Variation in gold monolayer properties on interaction with DNA/RNA nucleobases useful for DNA sensing // *Mater. Sci. Eng. B.* 2023. V. 288. P. 116152.
  31. *Yang X., Dong J.* Geometrical and electronic structures of the (5, 3) single-walled gold nanotube from first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 233403.
  32. *Nhat P.V., Si N.T., Nguyen M.T.* Structural evolution and stability trend of small-sized gold clusters  $\text{Au}_n$  ( $n = 20\text{--}30$ ) // *J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 124. P. 1289–1299.
  33. *Flores M.A., Menéndez-Proupin E.* Spin-orbit coupling effects in gold clusters: The case of  $\text{Au}_{13}$  // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. V. 720. P. 012032.
  34. *Yakovkin I.N., Petrova N.V.* A DFT study of the proximity effect in the spin-orbit coupling in Au/graphene, Au/silicene, and Bi/silicene bilayers // *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 2024. V. 506. P. 129475.
  35. *Sozykin S.A., Beskachko V.P.* Electronic structure of achiral gold nanotubes // *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 2020. V. 115. P. 113686.
  36. *Созыкина Е.Р., Созыкин С.А.* Атомная и электронная структуры хиральных золотых нанотрубок // Вестник ЮУрГУ. Сер. “Математика. Механика. Физика”. 2022. Т. 14. № 4. С. 59–64.
  37. *Mironov G.I., Sozykina E.R.* Electronic properties of gold nanotubes (5, 3) and (5, 0) in the Hubbard model in the static fluctuation approximation // *Low Temp. Phys.* 2019. V. 45. № 1. P. 113–117.
  38. *Kresse G., Furthmuller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 11169.
  39. *Sozykin S.A.* GUI4dft – A SIESTA oriented GUI // *Comput. Phys. Commun.* 2021. V. 262. P. 107843.
  40. *Ganose A.M., Jackson A.J., Scanlon D.O.* sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic *ab initio* calculations // *J. Open Source Softw.* 2018. V. 3. P. 717.
  41. *D'yachkov P.N., Lomakin N.A.* Simulation of spin selectivity of electrical conductivity of chiral platinum nanotubes // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 6. № 4. P. 424–429.

## SPIN-ORBIT COUPLING IN GOLD NANOSTRUCTURES

E. R. Sozykina<sup>1,\*</sup> and S. A. Sozykin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*South Ural State University, Chelyabinsk, 454080 Russia*

\*e-mail: sozykinaer@susu.ru

The effect of spin-orbit interaction accounting on the atomic and electronic structure of 0D (clusters), 1D (gold nanotubes), and 2D (monolayer) gold is reported. The relevance of the work lies in the fact that, on the one hand, gold nanostructures are widely used, in particular, in sensorics and medicine, on the other hand, due to limited computing resources, researchers may neglect some effects in the theoretical study of such objects, and it is important to understand what errors may be associated with such neglect. The study was conducted on a large set of objects: six isomers of the  $\text{Au}_{25}$  cluster, gold nanotubes of nine different radii, and a flat monolayer of gold, which made it possible to comprehensively evaluate the effect of spin-orbit interaction. It has been shown that the cohesive energies of all but the thinnest of the gold nanotubes range from the cohesive energy of gold nanoclusters to the cohesive energy of a gold monolayer. Accounting for the spin-orbit interaction leads to a decrease in the Au–Au interatomic distances and a change in the electronic structure of gold nanoobjects. At the same time, a significant change in the position of energy levels is possible for nanoclusters, reflecting a change in the cluster structure. For nanotubes and golden, only the splitting of energy levels occurs near the Fermi level.

*Keywords:* golden, golden nanotube,  $\text{Au}_{25}$  cluster, DFT, band structure, spin-orbit interaction