

АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРЫ ХИРАЛЬНЫХ ЗОЛОТЫХ НАНОТРУБОК

Е.Р. Созыкина, С.А. Созыкин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация

E-mail: sozykinaer@susu.ru, sozykinsa@susu.ru

Аннотация. Приводятся результаты исследования атомной и электронной структуры золотых нанотрубок, не обладающих зеркальной симметрией. Построены элементарные ячейки нанотрубок (4, 3) и (5, 3) и проведено моделирование их свойств в рамках теории функционала электронной плотности с использованием периодических граничных условий. Установлено различное поведение двух типов межатомных расстояний при «скручивании» треугольной решетки каркаса нанотрубок, связи в одном из которых оказались заметно короче, чем в нанотрубках с зеркальной симметрией. Особенности электронной структуры и парциальных плотностей электронных состояний в целом оказались схожими у нанотрубок, обладающих зеркальной симметрией, и у тех, которые ее лишены.

Ключевые слова: золотая нанотрубка; теория функционала электронной плотности; зонная структура; плотность электронных состояний.

Введение

Практическое применение золотых наночастиц насчитывает более полутора тысяч лет: коллоидное золото использовалось в качестве красителя еще в IV веке. На протяжении долгого времени было понимание того, что от размера наночастиц зависят физические свойства такого красителя. Разобраться же со структурой наночастиц удалось лишь в наши дни. Так, в работе [1] продемонстрировано многообразие возможных атомных структур кластеров из 26 атомов золота. Среди них оказались даже нанотрубки – полые каркасные структуры цилиндрической формы с треугольной решеткой на поверхности. Впервые об экспериментальном исследовании золотых нанотрубок (ЗНТ) сообщается в работе [2], где стабильные нанопровода из атомов золота получались в процессе облучения тонкой пленки золота в сверхвысоком вакууме просвечивающего электронного микроскопа. В больших объемах золотые нанотрубки получают с использованием матрицы – шаблона [3–5].

Электрические, оптические, электрохимические, транспортные и каталитические свойства золотых нанотрубок указывают на возможность их широкого практического использования [6–11], в том числе в квантовых устройствах [12].

В работе [13] приведены сведения об атомной и электронной структуре золотых нанотрубок различного диаметра, обладающих зеркальной симметрией. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности. Парциальные плотности электронных состояний, приведенные в этой работе, свидетельствуют о том, что вблизи уровня Ферми плотность состояний d -электронов выше плотности состояний s -электронов. Выше уровня Ферми вклад d -электронов в плотность состояний многократно уменьшается. В более поздней работе [14] кроме близких результатов по электронным свойствам приведены сведения и о колебательных спектрах.

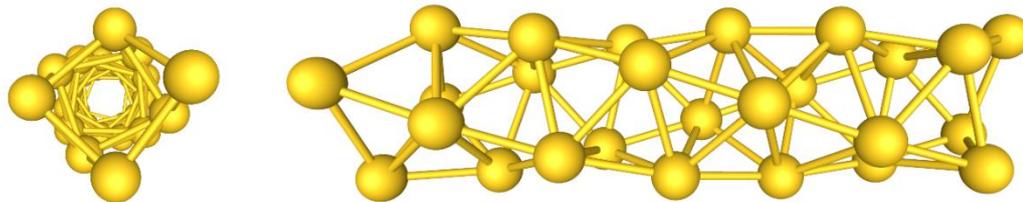
Данная работа является продолжением исследования [13]: рассматриваются не упомянутые в предыдущей работе нанотрубки без зеркальной симметрии. Таким образом, эти две работы можно в совокупности рассматривать как единое комплексное исследование золотых нанотрубок в рамках теории функционала электронной плотности.

Модель

По аналогии с углеродными нанотрубками структуру золотых нанотрубок задают двумя целыми числами, называемыми индексами хиральности, которые определяют способ сворачивания плоскости из атомов золота (треугольная решетка) в цилиндрическую поверхность. Эти индексы указываются в круглых скобках через запятую: (n, m) . В этой работе мы исследовали хиральные

золотые нанотрубки (4, 3) и (5, 3). Их элементарные ячейки содержат 26 и 38 атомов соответственно.

а)



б)

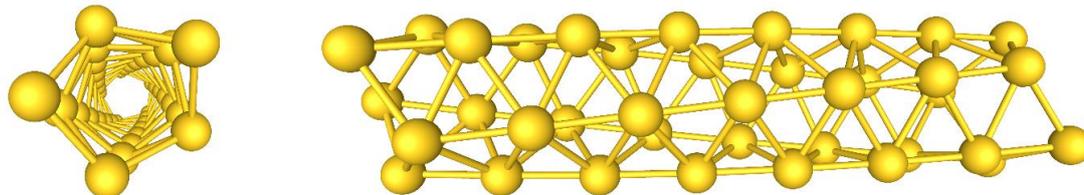


Рис. 1. Атомные структуры ЗНТ хиральностей: а) (4, 3), б) (5, 3)

Метод расчета

Приведенные в статье результаты получены с помощью программного пакета SIESTA [15], в котором реализована теория функционала электронной плотности с атомно-подобным базисным набором и формализмом псевдопотенциала. Использовались обменно-корреляционный функционал PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) и DZP (polarized double-zeta), базисный набор, учитывающий релятивистские поправки псевдопотенциала. Параметр, определяющий детализированность сетки в координатном пространстве (MeshCutoff), выбирался равным 400 Рб. Разбиение обратного пространства в схеме Монхорста–Пака составляло $1 \times 1 \times 40$ к-точек.

При моделировании накладывались периодические граничные условия. Расчетная ячейка имела форму параллелепипеда со сторонами $5 \times 5 \times c$ нм, где параметр трансляции в направлении оси нанотрубки c составлял 1,63 нм для ЗНТ (4, 3) и 2,00 нм для ЗНТ (5, 3). Такой выбор параметров трансляции сводит к минимуму взаимодействие нанотрубки со своим периодическим продолжением в плоскости, перпендикулярной оси нанотрубки.

Результаты

Можно выделить два типа межатомных расстояний Au–Au в хиральных нанотрубках: те, которые относятся к «цепочкам», образующим цилиндрическую поверхность, и те, которые относятся к атомам, принадлежащим соседним «цепочкам». После оптимизации геометрии по методу сопряженных градиентов было обнаружено, что длины связей первого типа 0,265–0,267 нм и мало отличаются от длин аналогичных связей в ахиральных нанотрубках [13]. Второй тип межатомных расстояний претерпевает заметные изменения при «скручивании» нанотрубки. В ахиральных нанотрубок эти связи не превышают 0,270 нм, а в рассмотренных нами хиральных достигают 0,273 нм для ЗНТ (5, 3) и 0,276 нм для ЗНТ (4, 3).

Энергии образования нанотрубок по отношению к газофазному золоту в расчете на один атом оценивались по формуле:

$$E_{form} = \frac{E_{ЗНТ} - nE_{Au}}{n},$$

где n – количество атомов в расчетной ячейке, $E_{ЗНТ}$ – энергия нанотрубки, E_{Au} – энергия одного атома, находящегося в такой же ячейке, как нанотрубка. Энергии образования по модулю оказались равны 5,35 эВ и 5,51 эВ, для ЗНТ (4, 3) и ЗНТ (5, 3), соответственно. Эти величины заметно меньше соответствующих энергий для нехиральных нанотрубок (5,85 эВ – 5,93 эВ) [13]. Это свидетельствует о большей энергетической привлекательности образования нехиральных нанотрубок.

Следует отметить, что золотые нанотрубки (4, 3) и (5, 3) – сравнительно хорошо изученные объекты. Так, расчету их зонной структуры посвящены, например, работы [16, 17]. Авторы

первой из них использовали программу VASP, второй – SIESTA. При детальном рассмотрении представленных в них зонных структур становится понятно, что в них достаточно много различий. Мы провели расчет зонной структуры этих нанотрубок. Они показаны на рис. 2. Поскольку в нашей работе использовался пакет SIESTA, стоило бы ожидать, что полученный нами результат будет близок к результату работы [17], но это оказалось не так: результат в точности совпал с работой [16]. Этот результат показывает, что верная настройка параметров при использовании свободно распространяемой программы SIESTA позволяет получать результаты, которые аналогичны результатам расчета коммерческого программного обеспечения (VASP).

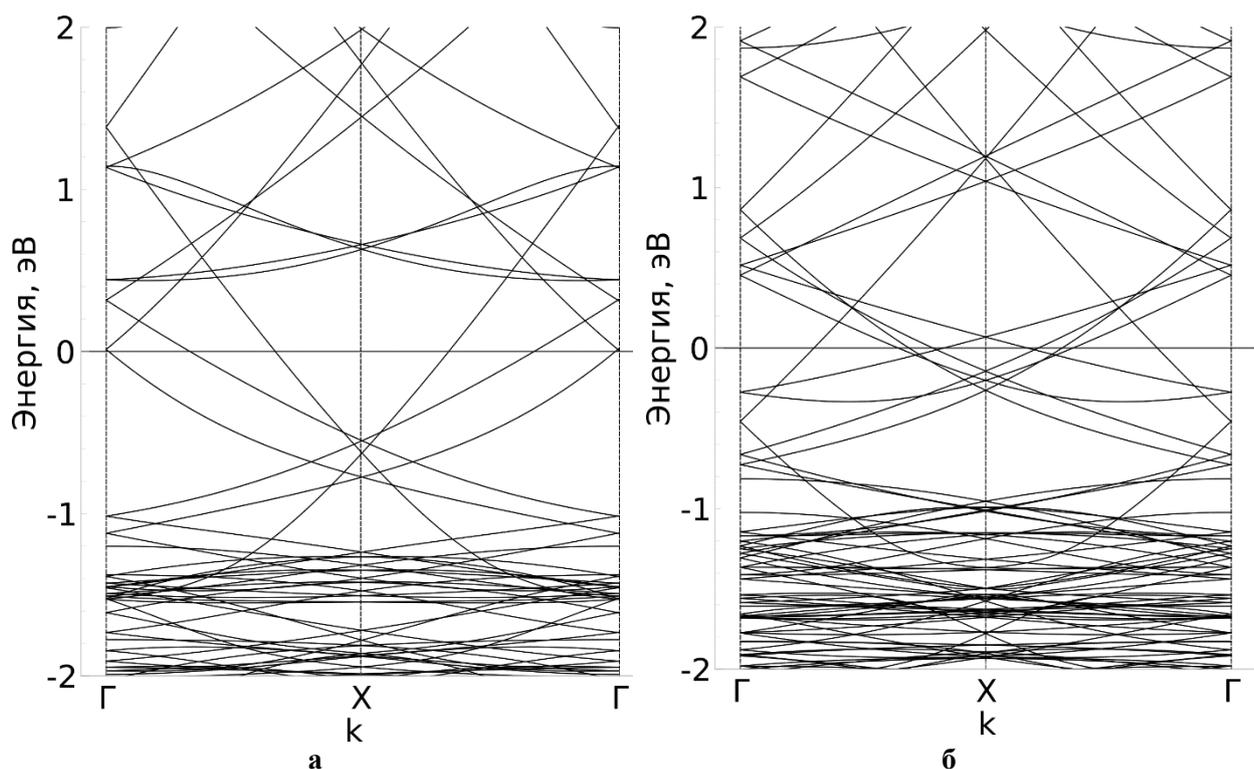


Рис. 2. Зонная структура золотых нанотрубок а) (4, 3) и б) (5, 3). Путь в обратном пространстве соответствует направлению вдоль оси нанотрубки. Энергия отсчитывается от уровня Ферми

При сопоставлении зонной структуры хиральных (рис. 2) и ахиральных [13] нанотрубок можно отметить уменьшение линейности дисперсионных кривых, проходящих через уровень Ферми. Качественно сохраняется и зависимость количества таких кривых: не уменьшается с увеличением диаметра (три для ЗНТ (4, 3) и пять для ЗНТ (5, 3)). Диаметр ЗНТ (4, 3) меньше диаметра ЗНТ (8, 0), для которой согласно работе [13] уровень пересекают 4 кривые. Однако диаметр ЗНТ (5, 3) меньше диаметра ЗНТ (9, 0), для которой в работе [13] было обнаружено всего 4 кривые. То есть число дисперсионных кривых, пересекающих уровень Ферми, для хиральных нанотрубок растет быстрее, чем для ахиральных.

Использование формализма псевдопотенциала позволяет вместо всех электронов атома золота рассматривать всего 11: 10 на $5d$ -подуровне и 1 на $6s$ -подуровне. Именно эти электроны определяют плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми, а, следовательно, и наблюдаемые свойства золотых нанотрубок. Полные (DOS) и частичные (PDOS) плотности электронных состояний ЗНТ (4, 3) и ЗНТ (5, 3) приведены на рис. 3. Ожидаемым результатом является ненулевая DOS на уровне Ферми: на это указывают все имеющиеся литературные данные по золотым нанотрубкам бесконечной длины. Для обеих нанотрубок замечен пик плотности состояний вблизи уровня Ферми. Он расположен выше уровня Ферми для ЗНТ (4, 3) и ниже для ЗНТ (5, 3). Это дает основание предполагать, что, как и для ахиральных нанотрубок [13], при некотором диаметре возможно совмещение сингулярности Ван-Хова и уровня Ферми.

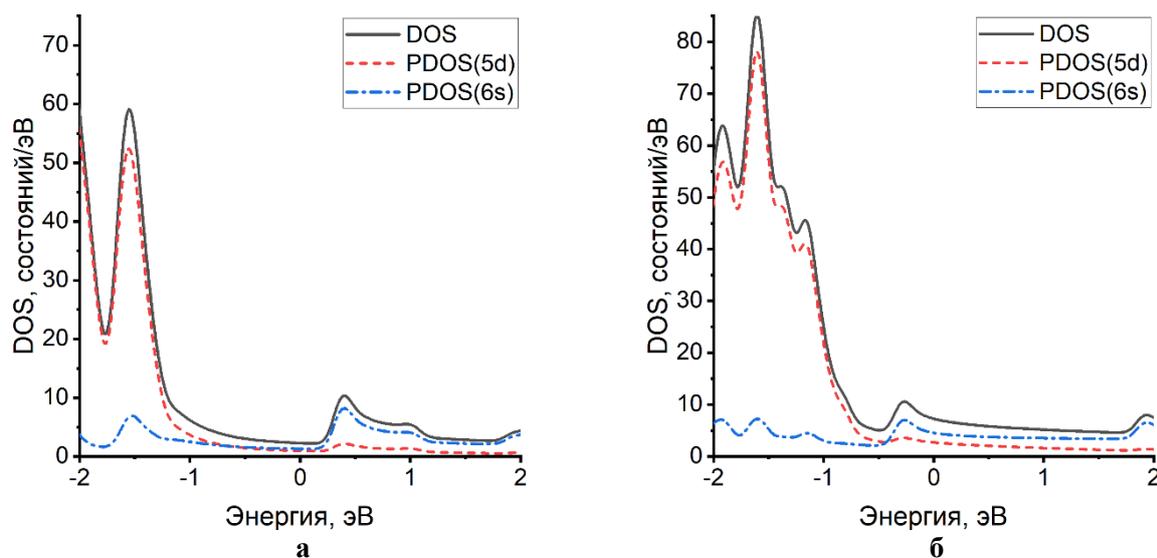


Рис. 3. Полные и парциальные плотности электронных состояний а) ЗНТ (4, 3) и б) ЗНТ (5, 3). Энергии отсчитываются от уровня Ферми

Обращает на себя внимание и различный вклад $5d$ и $6s$ электронов в плотность состояний на уровне Ферми для нанотрубок с различными индексами хиральности. Для ЗНТ (4, 3) указанные вклады почти равны, в то время как для ЗНТ (5, 3) вклад $6s$ электрона почти в два раза превышает вклад $5d$ электронов. Аналогичный эффект был продемонстрирован в работе [13] для ЗНТ (8, 0) и ЗНТ (13, 0).

Заключение

Таким образом, на основании проведенного теоретического исследования можно сделать следующие выводы. Соотношение вкладов $5d$ и $6s$ электронов в плотность электронных состояний не является универсальным для всех нанотрубок: они могут быть как соизмеримы, так и отличаться в два раза. Все золотые нанотрубки обладают металлическим типом проводимости, но плотность состояний на уровне Ферми, определяющая электронные свойства, для нанотрубок некоторых хиральностей может многократно превышать типичные для золотых нанотрубок значения из-за возникающей на уровне Ферми сингулярности Ван-Хова. Эта сингулярность соответствует $6s$ электронам.

Литература

1. Isomerism and Structural Fluxionality in the Au_{26} and Au_{26}^- Nanoclusters / B. Schaefer, R. Pal, N.S. Khetrpal *et al.* // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8, no. 7. – P. 7413–7422.
2. Oshima, Y. Helical Gold Nanotube Synthesized at 150 K / Y. Oshima, K. Onga, A. Takayanagi // Physical Review Letters. – 2003. – Vol. 91, Iss. 20. – P. 205503.
3. Ordered Array of Gold Nanoshells Interconnected with Gold Nanotubes Fabricated by Double Templating / W. Dong, H. Dong, Z. Wang *et al.* // Adv. Mater. – 2006. – Vol. 18, Iss. 6. – P. 755–759.
4. Chen, J. One-Dimensional Nanostructures of Metals: Large-Scale Synthesis and some Potential Applications / J. Chen, B.J. Wiley, Y. Xia // Langmuir. – 2007. – Vol. 23, Iss. 8. – P. 4120–4129.
5. Li, H.H. Recent Advances on Controlled Synthesis and Engineering of Hollow Alloyed Nanotubes for Electrocatalysis / H.H. Li, S.H. Yu // Adv. Mater. – 2019. – Vol. 31, Iss. 38. – P. 1803503.
6. Fabrication and Optical Properties of Gold Nanotube Arrays / W.R. Hendren, A. Murphy, P. Evans *et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20, no. 36. – P. 362203.
7. Bridges, C.R. Gold Nanotubes as Sensitive, Solution-Suspendable Refractive Index Reporters / C.R. Bridges, P.M. DiCarmine, D.S. Seferos // Chem. Mater. – 2012. – Vol. 24, no. 6. – P. 963–965.
8. Ye, S. Engineering Gold Nanotubes with Controlled Length and Near-Infrared Absorption for Theranostic Applications / S. Ye, G. Marston, J.R. McLaughlan *et al.* // Adv. Funct. Mater. – 2015. – Vol. 25, Iss. 14. – P. 2117–2127.
9. Hybrid Plasmonic Cavity Modes in Arrays of Gold Nanotubes / J. Wang, C. Zhang, J. Zhang *et al.* // Adv. Opt. Mater. – 2016. – Vol. 5, no. 4. – P. 1–11.

10. Developing Gold Nanotubes as Photoacoustic Contrast Agents / S. Ye, G. Marston, A.F. Markham *et al.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2019. – Vol. 1151, no. 1. – P. 012018.
11. Gold Nanotubes: Synthesis, Properties and Biomedical Applications / Y.L. Liu, J. Zhu, G.J. Weng, J. Zhao // *Microchim Acta.* – 2020. – Vol. 187. – P. 612.
12. Gold Nanotubes and Nanorings: Promising Candidates for Multidisciplinary Fields / U. Shamraiz, B. Raza, H. Hussain *et al.* // *Int. Mater. Rev.* – 2018. – Vol. 64, no. 3. – P. 478–512.
13. Sozykin, S.A. Electronic Structure of Achiral Gold Nanotubes / S.A. Sozykin, V.P. Beskachko // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* – 2020. – Vol. 115. – P. 113686.
14. Kapoor, P. Chirality Dependent Structural, Electronic and Mechanical Properties of Pristine Ag, Au and Pt Nanotubes: A DFT Study / P. Kapoor, M. Sharma, P.K. Ahluwalia // *Phys. E: Low Dimens. Syst. Nanostructures.* – 2021. – Vol. 131. – P. 114745.
15. The SIESTA Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale *et al.* // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2002. – Vol. 14, no. 11. – P. 2745–2779.
16. Senger, R.T. Chiral Single-Wall Gold Nanotubes / R.T. Senger, S. Dag, S. Ciraci // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 93, Iss. 19. – P. 196807.
17. Manrique, D. Zs. Chiral Currents in Gold Nanotubes / D.Zs. Manrique, J. Cserti, C.J. Lambert // *Phys. Rev. B.* – 2010. – Vol. 81, Iss.7. – P. 073103.

Поступила в редакцию 12 октября 2022 г.

Сведения об авторах

Созыкина Елена Рудольфовна – преподаватель, кафедра «Физика наноразмерных систем», Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: sozykinaer@susu.ru

Созыкин Сергей Анатольевич – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра «Физика наноразмерных систем», Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: sozykinsa@susu.ru

Bulletin of the South Ural State University
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"
2022, vol. 14, no. 4, pp. 59–64

DOI: 10.14529/mmph220408

ATOMIC AND ELECTRONIC STRUCTURES OF CHIRAL GOLD NANOTUBES

E.R. Sozykina, S.A. Sozykin

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

E-mail: sozykinaer@susu.ru, sozykinsa@susu.ru

Abstract. The article presents the results of a study of the atomic and electronic structure of gold nanotubes that do not have mirror symmetry. The elementary cells of nanotubes (4, 3) and (5, 3) are constructed and their properties are modeled in the framework of the density functional theory using periodic boundary conditions. Different behavior of two types of interatomic distances was established during the “twisting” of the triangular lattice of the nanotube wall. The bonds in first one turned out to be noticeably shorter than in nanotubes with mirror symmetry. The features of the electronic structure and partial densities of electronic states, in general, turned out to be regardless of the presence of mirror symmetry.

Keywords: gold nanotube, density functional theory, band structure, density of states.

References

1. Schaefer B., Pal R., Khetrpal N.S., Amsler M., Sadeghi A., Blum V., Zeng X.C., Goedecker S., Wang L.-S. Isomerism and Structural Fluxionality in the Au₂₆ and Au₂₆⁻ Nanoclusters. *ACS Nano*, 2014, Vol. 8, no. 7, pp. 7413–7422. DOI: 10.1021/nn502641q
2. Oshima Y., Onga K., Takayanagi A. Helical Gold Nanotube Synthesized at 150 K. *Physical Review Letters*, 2003, Vol. 91, Iss. 20, P. 205503. DOI: 10.1103/physrevlett.91.205503

3. Dong W., Dong H., Wang Z., Zhan P., Yu Z., Zhao X., Zhu Y., Ming N. Ordered Array of Gold Nanoshells Interconnected with Gold Nanotubes Fabricated by Double Templating. *Adv. Mater.*, 2006, Vol. 18, Iss. 6, pp. 755–759. DOI: 10.1002/adma.200501304
4. Chen J., Wiley B.J., Xia Y. One-Dimensional Nanostructures of Metals: Large-Scale Synthesis and Some Potential Applications. *Langmuir*, 2007, Vol. 23, Iss. 8, pp. 4120–4129. DOI: 10.1021/la063193y
5. Li H.H., Yu S.H. Recent Advances on Controlled Synthesis and Engineering of Hollow Alloyed Nanotubes for Electrocatalysis. *Adv. Mater.*, 2019, Vol. 31, Iss. 38, p. 1803503. DOI: 10.1002/adma.201803503
6. Hendren W.R., Murphy A., Evans P., O'Connor D., Wurtz G.A., Zayats A.V., Atkinson R., Pollard R.J. Fabrication and Optical Properties of Gold Nanotube Arrays. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, Vol. 20, no. 36, p. 362203. DOI: 10.1088/0953-8984/20/36/362203
7. Bridges C.R., DiCarmine P.M., Seferos D.S. Gold Nanotubes as Sensitive, Solution-Suspendable Refractive Index Reporters. *Chem. Mater.*, 2012, Vol. 24, no. 6, pp. 963–965. DOI: 10.1021/cm203184d
8. Ye S., Marston G., McLaughlan J.R., Sigle D.O., Ingram N., Freear S., Baumberg J.J., Bushby R.J., Markham A.F., Critchley K., Coletta P.L., Evans S.D. Engineering Gold Nanotubes with Controlled Length and Near-Infrared Absorption for Theranostic Applications. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, Vol. 25, Iss. 14, pp. 2117–2127. DOI: 10.1002/adfm.201404358
9. Wang J., Zhang C., Zhang J., Song H., Wang P., Lu Y., Fei G., Xu W., Xu W., Zhang L., Kivshar Y.S., Zhang L. Hybrid plasmonic cavity modes in arrays of gold nanotubes. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, Vol. 5, no. 4, Article no. 1600731. DOI: 10.1002/adom.201770023
10. Ye S., Marston G., Markham A.F., Coletta P.L., Evans S.D. Developing Gold Nanotubes as Photoacoustic Contrast Agents. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, Vol. 1151, no. 1, P. 012018. DOI: 10.1088/1742-6596/1151/1/012018
11. Liu Y.L., Zhu J., Weng G.J., Zhao J. Gold Nanotubes: Synthesis, Properties and Biomedical Applications. *Microchim Acta*, 2020, Vol. 187, Iss. 11, P. 612. DOI: 10.1007/s00604-020-04460-y
12. Shamraiz U., Raza B., Hussain H., Badshah A., Green I.R., Kiani F.A., Al-Harrasi A. Gold Nanotubes and Nanorings: Promising Candidates for Multidisciplinary Fields. *Int. Mater. Rev.*, 2018, Vol. 64, no. 3, pp. 478–512. DOI: 10.1080/09506608.2018.1554991
13. Sozykin S.A., Beskachko V.P. Electronic Structure of Achiral Gold Nanotubes. *Phys. E: Low Dimens. Syst. Nanostructures*, 2020, Vol. 115, P. 113686. DOI: 10.1016/j.physe.2019.113686
14. Kapoor P., Sharma M., Ahluwalia P.K. Chirality Dependent Structural, Electronic and Mechanical Properties of Pristine Ag, Au and Pt Nanotubes: A DFT Study. *Phys. E: Low Dimens. Syst. Nanostructures*, 2021, Vol. 131, P. 114745. DOI: 10.1016/j.physe.2021.114745
15. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D. The SIESTA Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation. *J. Phys. Condens. Matter*, 2002, Vol. 14, no. 11, pp. 2745–2779. DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/302
16. Senger R.T., Dag S., Ciraci S. Chiral Single-Wall Gold Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, Vol. 93, Iss. 19, P. 196807. DOI: 10.1103/physrevlett.93.196807
17. Manrique D.Zs., Cserti J., Lambert C.J. Chiral Currents in Gold Nanotubes. *Phys. Rev. B*, 2010, Vol. 81, Iss.7, P. 073103. DOI: 10.1103/physrevb.81.073103

Received October 12, 2022

Information about the authors

Sozykina Elena Rudolfovna, Lecturer, Department of Physics of Nanoscale Systems, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: sozykinaer@susu.ru

Sozykin Sergey Anatolyevich, Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Department of Physics of Nanoscale Systems, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: sozykinsa@susu.ru