



## 一维carbyne链原子键性质应变调控的第一性原理研究

侯璐 童鑫 欧阳钢

### First-principles study of atomic bond nature of one-dimensional carbyne chain under different strains

Hou Lu Tong Xin Ouyang Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 246802 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201231

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201231>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

第一性原理下铜锰共掺铌酸锂晶体的电子结构和吸收光谱

First-principles study on the electronic structures and the absorption spectra of In: Mn: LiNbO<sub>3</sub> crystals

物理学报. 2017, 66(2): 024208 <https://doi.org/10.7498/aps.66.024208>

Sb,S共掺杂SnO<sub>2</sub>电子结构的第一性原理分析

First principle study of electronic structure of Sb, S Co-doped SnO<sub>2</sub>

物理学报. 2018, 67(21): 213102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181228>

钾钡共掺菲分子结构和电子特性的第一性原理研究

First principles studies on molecular structure and electronic properties of K- and Ba-codoped phenanthrene

物理学报. 2017, 66(23): 237401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.237401>

Co<sub>2</sub>-基Heusler合金Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)的结构、电子结构及热电特性的第一性原理研究

First-principles study of structure, electronic structure and thermoelectric properties for Co<sub>2</sub>-based Heusler alloys Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)

物理学报. 2019, 68(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181641>

铁镁共掺钽酸锂晶体的第一性原理研究

First-principles study of Fe:Mg:LiTaO<sub>3</sub> crystals

物理学报. 2019, 68(20): 204205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190575>

二维Nb<sub>2</sub>SiTe<sub>4</sub>基化合物稳定性、电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principles study of stability, electronic and optical properties of two-dimensional Nb<sub>2</sub>SiTe<sub>4</sub>-based materials

物理学报. 2020, 69(19): 197102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200848>

# 一维 carbyne 链原子键性质应变调控的第一性原理研究\*

侯璐 童鑫 欧阳钢†

(湖南师范大学物理与电子科学学院, 低维量子结构与调控教育部重点实验室, 物质微结构与功能湖南省重点实验室, 长沙 410006)

(2020 年 7 月 30 日收到; 2020 年 8 月 23 日收到修改稿)

基于密度泛函理论和广义梯度近似的第一原理方法, 系统研究了应变对一维 carbyne(卡拜)链原子键性质的调控机理. 结果表明, 轴向压缩应变的增加将导致 carbyne 链中碳-碳单键和碳-碳三键之间的键长差值越来越小, 最终变为零. 通过分析能带结构和差分电荷密度, 发现当压缩应变为 16% 时, carbyne 链由半导体转变为金属. 当应变为 17% 时, 声子谱出现虚频. 在可研究范围内, 应变对 carbyne 链的热容量有增强作用. 而且, carbyne 链的刚度远大于石墨烯和碳纳米管.

**关键词:** carbyne 链, 第一性原理, 电子结构, 热容**PACS:** 68.65.-k, 71.15.Mb, 73.22.-f, 65.40.Ba**DOI:** 10.7498/aps.69.20201231

## 1 引言

碳的同素异形体主要有金刚石、石墨烯、碳纳米管和 carbyne(卡拜)链等. 金刚石是天然最坚硬的物质; 石墨烯是具有典型线性色散关系的半金属<sup>[1]</sup>, 拥有超高的载流子迁移率等优势<sup>[2]</sup>; 碳纳米管具有超强的力学性能<sup>[3]</sup>和优异的吸附性能<sup>[4]</sup>等, 在储氢<sup>[5,6]</sup>和复合材料<sup>[7]</sup>等领域应用十分广泛; carbyne 是由单三键交替相连的一维单原子碳链, 具有高强度<sup>[8]</sup>、高热容<sup>[9]</sup>和带隙可调<sup>[10]</sup>等特性, 在纳米电子器件<sup>[11-13]</sup>、储氢<sup>[14]</sup>和纳米纤维<sup>[15]</sup>等领域有很大的应用潜力.

目前, 实验和理论上对 carbyne 链的力和热学等性质的研究已经取得了一些进展. 例如, 为了满足新一代纳米电子器件更高的要求, 人们发现通过外加应力场可以对 carbyne 链的力、热等物性进行改善和提高<sup>[16,17]</sup>. 相比于石墨烯和碳纳米管情形,

carbyne 链具有独特的一维结构, 且链内都是通过  $sp^1$  杂化形成的  $\sigma$  键和  $\pi$  键. Liu 等<sup>[8]</sup>通过第一性原理计算了 carbyne 链的杨氏模量为 32 TPa, 比石墨烯 (1.05 TPa)<sup>[18]</sup>和单壁碳纳米管 (0.97 TPa)<sup>[19]</sup>大了 1 个数量级. 在应变调控方面, 对双键的 cumulene(积云)链进行拉伸, 可使其  $\pi$  键断裂变为单三键交替相连的 carbyne 链<sup>[20,21]</sup>. Yang 等<sup>[22]</sup>通过实验测量和第一原理计算发现将 carbyne 链置于双壁碳纳米管中时, 其带隙随着压力的增加从 2.18 eV 线性降到 1.73 eV. Wang 和 Lin<sup>[17]</sup>指出在应变作用下, carbyne 链的低频模态密度增强和声子寿命增加将显著提升其热导率. 而且, Zhang 等<sup>[9]</sup>基于第一性原理分别计算了 carbyne 链和 (5, 5) 单壁碳纳米管的热容, 发现 carbyne 链有更高的杨氏模量和更低的密度, 使得高温下它的热容 ( $26.81 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 是单壁碳纳米管 ( $5.62 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 的五倍. 以上研究表明应变对一维  $sp^1$  杂化碳链的原子键性质具有调控作用, 这一点在其他领域也有所体现<sup>[23,24]</sup>.

\* 国家自然科学基金(批准号: 11574080, 91833302)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gangouy@hunnu.edu.cn

虽然目前对 carbyne 链的力和热学等性质的研究取得了一些进展, 但是对于 carbyne 链原子键性质变化的应变调控的物理机制还不清楚. 因此, 本文通过第一性原理系统研究了应变对 carbyne 链电子结构和热容等性质的影响, 进一步探索了原子键性质变化与应变调控的微观机理.

## 2 计算方法

采用基于密度泛函理论的 VASP (Vienna *ab initio* simulation package)<sup>[25,26]</sup> 软件包研究了应变作用下 carbyne 链的电子结构和热容. 其中, 电子间的交换关联相互作用选用了广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函形式<sup>[27]</sup>, 用投影缀加平面波方法<sup>[28]</sup> 描述惰性核心电子, 平面波截止能量设为 400 eV, 非周期性方向使用 10 Å (1 Å = 0.1 nm) 的真空层来消除周期性格子之间的相互作用, 对布里渊区的积分采用  $1 \times 1 \times 12$  的 Monkhorst-Pack<sup>[29]</sup> 均匀  $k$  点网格. 结构弛豫计算的收敛判据为原子间作用力小于 0.01 eV/Å. 对于 carbyne 链力学部分的计算采用 48 个原子的超胞. 通过 Phonopy 模块<sup>[30]</sup> 计算 carbyne 链的声子谱, 在此过程中均采用 12 个原子的超胞. 得到声子谱之后, 热容可以通过声子态密度由 (1) 式<sup>[31]</sup> 得到:

$$C_V(T) = k_B \int_0^\infty \frac{[\hbar\omega/(k_B T)]^2 \exp[\hbar\omega/(k_B T)]}{\{\exp[\hbar\omega/(k_B T)] - 1\}^2} g(\omega) d\omega, \quad (1)$$

其中,  $C_V$  是定容热容,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $\omega$  是声子频率,  $g(\omega)$  是声子态密度,  $\hbar$  是普朗克常数,  $T$  是温度.

德拜温度由 (2) 式得到:

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m, \quad (2)$$

其中,  $\Theta_D$  是德拜温度,  $M$  是相对分子质量,  $v_m$  是平均声速,  $\rho$  是晶体密度,  $N_A$  是阿伏伽德罗常数.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 Carbyne 链电子结构的应变调控

为了解应变对 carbyne 链电子结构和键特性的影响, 首先计算了其力学性质. 如图 1(a) 所示, carbyne 链是由单三键交替相连的一维  $sp^1$  杂化单原子碳链, 且优化之后碳-碳单键和碳-碳三键的

长度分别为 1.31 Å 和 1.26 Å,  $c$  方向晶格常数为 2.57 Å, 这和已有研究结果相符<sup>[8]</sup>. 在图 1(b) 中, 可以更加清楚地了解 carbyne 链的键性. 图中黄色部分代表了电荷聚集, 位于碳键周围, 而绿色部分代表了电荷耗散, 位于碳原子周围. 由于键强度不同, 所以电荷聚集程度也不同, 以红色虚线为基准, 中间的电荷聚集程度要大于两边, 这表明碳-碳三键位于两个碳原子中间.

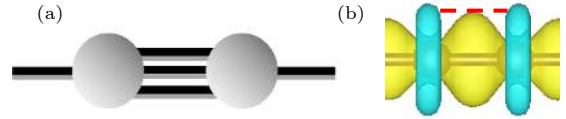


图 1 (a) Carbyne 链结构示意图; (b) 差分电荷密度图  
Fig. 1. (a) Schematic diagram of a carbyne unit cell structure; (b) diagram of the related differential charge density.

Carbyne 链最基本的力学性质就是其抗拉刚度, 抗拉刚度  $C$  与杨氏模量  $Y$  之间的关系为

$$C = \frac{1}{L} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2} = \pi r^2 Y, \quad (3)$$

其中  $E$  为应变能,  $L$  为  $c$  方向晶格常数,  $\varepsilon$  为应变, 有效半径  $r$  为 0.82 Å<sup>[8]</sup>. 用四阶多项式将 carbyne 链原胞的应变能与应变的关系进行拟合 (图 2(a)). 得到的抗拉刚度为 76.33 eV/Å, 进而得出其杨氏模量为 36.20 TPa, 这与已有理论结果一致<sup>[8]</sup>. 通过对比, 发现 carbyne 链的杨氏模量比石墨烯 (1.05 TPa)<sup>[18]</sup> 和碳纳米管 (0.97 TPa)<sup>[19]</sup> 高 1 个数量级.

La Torre 等<sup>[32]</sup> 指出, 拉伸 cumulene 链可以使其转变为 carbyne 链. 但是, 轴向压缩 carbyne 链是否可使单三键交替相连的 carbyne 链转变为双键重复相连的 cumulene 链呢? 如图 2(b) 所示, 轴向拉伸 carbyne 链时, 单三键的键长差值越来越大. 通过分析差分电荷密度 (图 2(d) 左), 可以进一步了解其键性变化. 拉伸应变使得三键周围电荷聚集越来越多, 而单键周围电荷聚集越来越少. 这主要归因于碳-碳单键与碳-碳三键的抗拉刚度有所不同, 单键比三键更容易被拉伸, 所以键长差值越来越大. 施加压缩应变时, 单键比三键更容易被压缩, 所以单键键长减小速度比三键快. 未施加应变时, carbyne 链的单键长度大于三键长度. 对其连续施加压缩应变, 体系将会到达一个极限, 此时键长差为 0, carbyne 链的键性质发生改变. 从图 2(c) 可

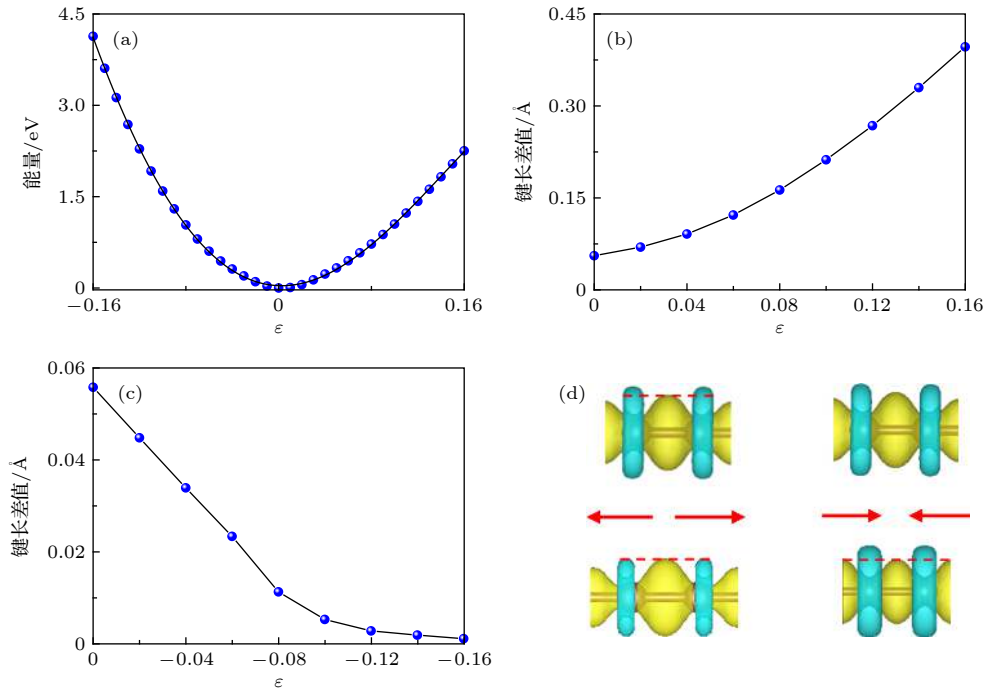


图 2 (a) Carbyne 链单位应变能 (两个原子) 与应变之间的关系; (b), (c) 分别为拉伸应变和压缩应变所对应的 carbyne 链键长差值的变化; (d) carbyne 链差分电荷密度在拉伸和压缩应变下的变化图

Fig. 2. (a) Density functional theory calculations of stretching energy per unit cell (two atoms) as a function of strain  $\epsilon$ ; (b) tensile strain and (c) compressive strain dependence of bond length difference; (d) the charge density of carbyne under the condition of tensile and compressive strains.

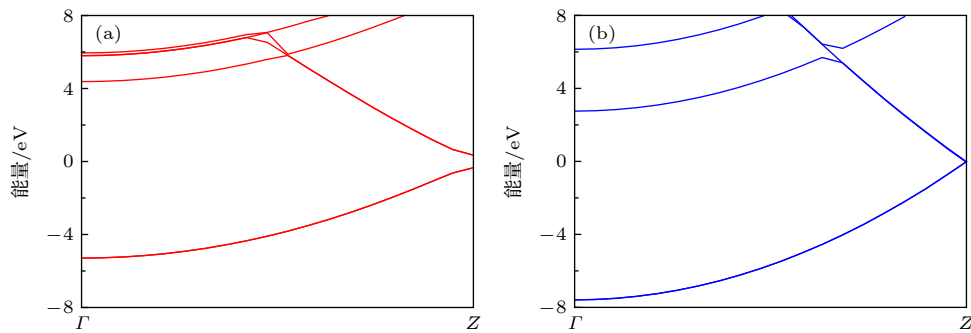


图 3 Carbyne 链原胞的能带结构 (a) 未施加应变; (b) 压缩应变为 16%.

Fig. 3. Band structures of carbyne chain: (a) Without strain; (b) under compressive strain of 16%.

以看到, 当压缩应变大于 16% 时, carbyne 链的键长差值为零. 通过差分电荷密度 (图 2(d) 右) 可以进一步分析其键性变化. 以红色虚线为基准, 未施加应变时, 相邻键长之间电荷聚集情况不同. 当应变为 -16% (应变取负值时为压缩应变) 时, 相邻碳键的电荷聚集程度趋于相同. 此时, carbyne 链的电子特性和对称性都发生了改变.

已有研究结果 [33,34] 表明 carbyne 链属于半导体, 而 cumulene 链属于金属. 为了分析 carbyne 链在应变下的电子结构, 计算了其能带结构. 图 3(a) 表明 carbyne 的能带结构有 1 个窄带隙 0.50 eV,

表现出半导体的特性. 能带结构趋势和 Cretu 等 [34] 一致, 带隙大小与实验 (0.58 eV) [35] 相符. 图 3(b) 并没有观察到带隙, 能带结构体现出碳-碳双键的金属特性, 是与 cumulene 链的研究结果相符 [34]. 由此我们推断, 当应变为 -16% 时, carbyne 链的电子特性发生了改变, 从半导体转变为金属.

### 3.2 Carbyne 链的劲度系数

Carbyne 链是由单三键交替相连的一维单原子碳链. 之前的讨论表明, 由于碳-碳单键和碳-碳三键有不同的抗拉刚度, 导致不同应变下 carbyne



链的单三键键长差值也会有所不同, 这种现象与弹簧串联时的情况相似. 在此基础上, 我们近似将 carbyne 链看做是由碳-碳单键和碳-碳三键串联而成的系统, 图 4(a)–(c) 分析了在拉伸应变下, 碳-碳单键、碳-碳三键以及 carbyne 链受到的力与  $c$  方向长度改变量之间的关系. 为了使模型合理化, 这里的单键系统和三键系统采用两个原子的原胞模型, 通过调节两个碳原子之间的碳键来实现. 可以看到, 结果满足胡克定律. 图中之所以存在改变

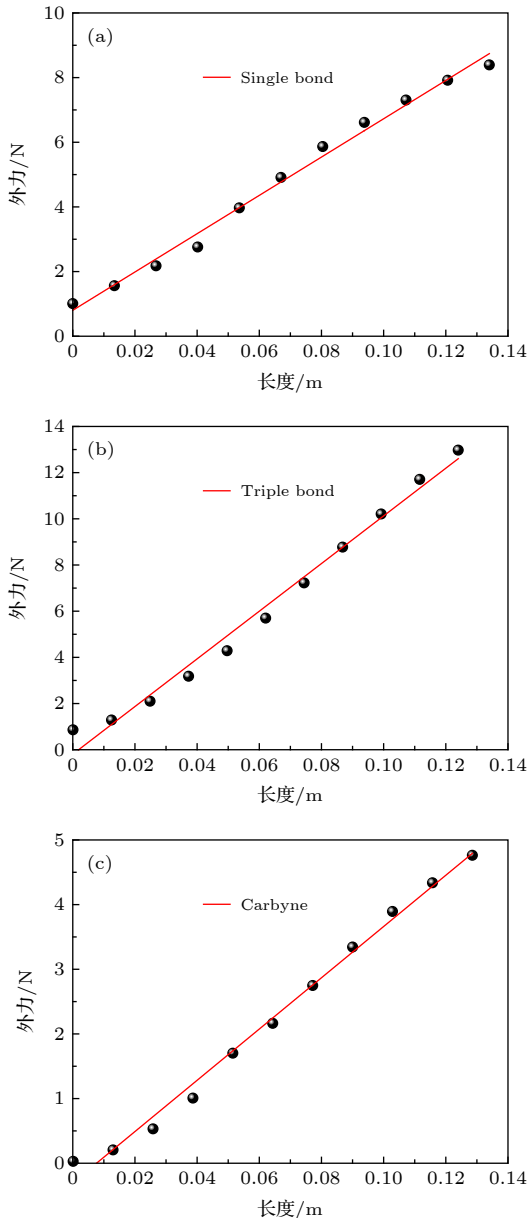


图 4 (a), (b), (c) 分别为碳-碳单键、碳-碳三键和 carbyne 链在拉伸应变下外力与  $c$  方向长度改变量之间的关系

Fig. 4. Force of (a) single bond, (b) triple bonds and (c) carbyne chain as a function of length change in the  $c$  direction under tensile strain.

量为零时力不为零的情况, 主要是因为计算数据存在误差. 进一步计算得出碳-碳单键、碳-碳三键以及 carbyne 链的劲度系数分别为 59.25, 103.18, 39.81 N/m. 串联系统的等效劲度系数  $K_{\text{carbyne}}$  为

$$K_{\text{carbyne}} = \frac{K_{\text{single}} \cdot K_{\text{triple}}}{K_{\text{single}} + K_{\text{triple}}}. \quad (4)$$

通过 (4) 式计算出单键与三键串联系统的等效劲度系数为 37.64 N/m, 这之前 carbyne 链的劲度系数基本一致. 因此, carbyne 链的弹性系数可近似看做是由碳-碳单键和碳-碳三键串联之后共同作用的结果. 但是, 在拉伸和压缩过程中, 有电子在两者之间发生移动, 因此它们不再独立. 此时, carbyne 链的劲度系数与单三键的电荷密度有关, 整个系统不再是固定的弹簧系统, 而是处于变化的状态. 因此, 单键和三键串联之后 carbyne 链的劲度系数是随电子密度变化的.

### 3.3 应变对 carbyne 链热容量的影响

在上述基础上, 进一步分析了不同应变下 carbyne 链的声子谱. 由于 carbyne 链原胞内含有两个碳原子, 所以声子谱总共有 6 个不同的分支, 3 个声学支和 3 个光学支. 图 5(a) 是未施加应变时 carbyne 链的声子谱, 图中总共有四条分支, 从  $\Gamma$  点出发的两条为声学支, 其余两条是光学支. 其中, 从  $\Gamma$  点出发且声子速度较大的为纵向声学支, 声子速度较小的为横向声学支, 由于 carbyne 链的对称性, 横向声学支具有二重简并的特点. 另外两支是没有从  $\Gamma$  点出发的光学支, 声子速度较大的为纵向光学支, 较小的为二重简并的横向光学支. 可以看到, 随着应变的逐渐增加到 17% 时, 声子谱出现虚频 (图 5(f)), 表明此时 carbyne 链不能稳定存在, 因此我们在 carbyne 链的稳定范围内对其热学性质进行讨论. 应变的增加导致  $\Gamma$  点光学支的最大频率和  $Z$  点横向声学支的频率逐渐增大, 而  $Z$  点纵向声学支的频率越来越小. 当应变为 6% 时, 在 40 THz 附近开始出现 1 个约 5 THz 的间隙. 当应变为 9% 时, 在 35 THz 附近出现了 1 个约 10 THz 的频率间隙, 这意味着在该频域内的振动是被禁止的.

声子谱频率的变化直接影响了热容量. 因此, 分别计算了应变为 0%, 3%, 6%, 9%, 12% 时 carbyne 链的热容曲线. 如图 6 所示, 随着温度的增加, 激活状态的声子逐渐增多, 导致热容增大. 研究发现德拜特征温度为 510 K, 这与 Heimann 等 [36]

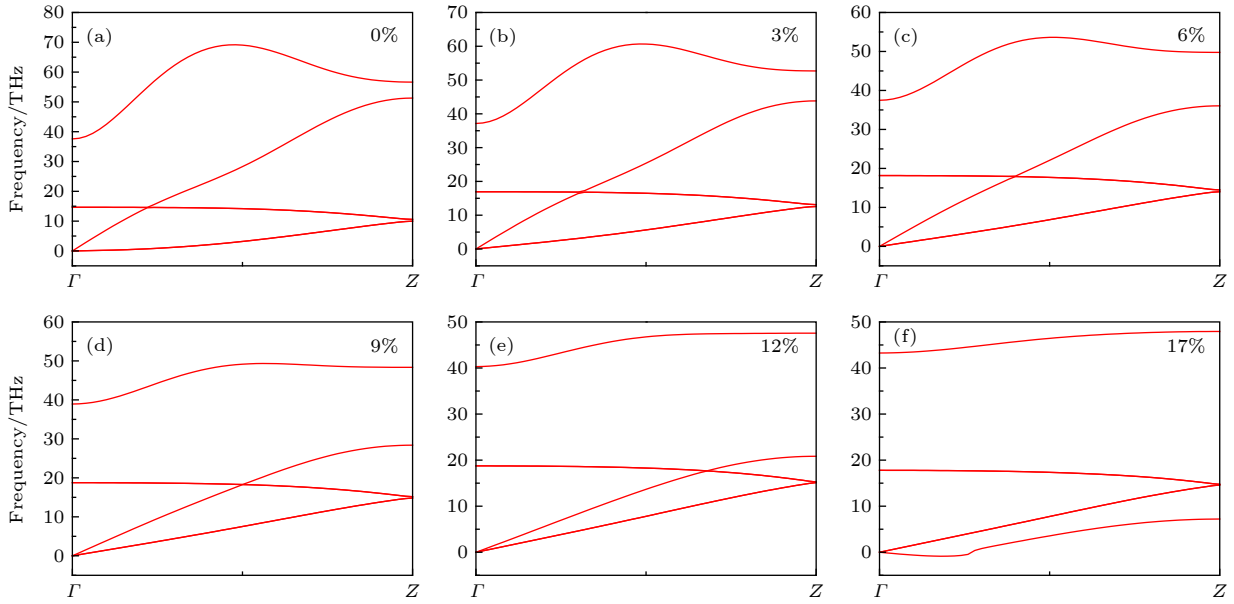


图 5 Carbyne 链原胞的声子谱 (a)–(f) 分别是轴向拉伸应变为 0%, 3%, 6%, 9%, 12%, 17% 时对应的声子谱.

Fig. 5. Phonon spectrum of carbyne unit cell. Panels (a)–(f) are the corresponding phonon spectra when the axial tensile strains are 0%, 3%, 6%, 9%, 12% and 17%, respectively.

的结果基本一致. 已有研究表明 carbyne 链在 500 K 以上是可以稳定存在的 [37]. 当温度低于 510 K 时, 应变使热容减小. 对于声子谱的每个振动模式  $\omega$ , 有量子化的分布  $(n + 1/2) \hbar\omega$ , 当温度高于 510 K 时, 激发的声子数浓度增加, 即高频模式更多, 热容有所增加. 随着应变的增加, Z 点横向声学支频率以及光学支的最大频率持续增长, 热容量也逐渐增大, 应变效应更加明显. 通过计算得出未施加应变时 carbyne 链的热容极限为  $23.35 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 因此, 轴向拉伸可有效增加 carbyne 链的热容, 未施加应变时, 高温下 carbyne 链的热容比石墨烯 ( $20.95 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [31] 和单壁碳纳米

管 ( $5.62 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [9] 的都高.

## 4 结 论

本文主要研究了单轴应力对一维 carbyne 链力、电和热力学性质的影响, 从本质上探讨了体系原子键性质的调控机制. 对不同应变下 carbyne 链的差分电荷密度和相邻键长差值的计算表明, 当 carbyne 链被压缩时, 键强度差异导致单三键的长度改变量并不相同, 即单键压缩率大于三键压缩率. 当应变为  $-16\%$  时, carbyne 链的键性质被改变, 单三键键长差值变为零. 通过对能带结构的进一步分析, 发现应变使得 carbyne 链的电子特性发生了改变, 由半导体转变为零带隙的金属. 通过分析不同应变下 carbyne 链声子谱中光学支和声学支的变化, 发现 carbyne 链在轴向拉伸应变为  $17\%$  时开始不稳定. 而且, 应变对 carbyne 链的热容有提升作用. 这一结果对于探索基于一维 carbyne 链分子器件的物理性能提供了新思路.

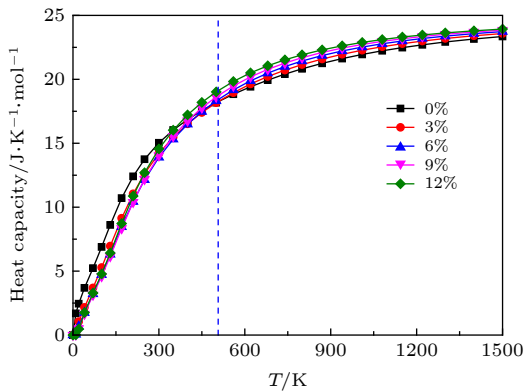


图 6 轴向拉伸应变下 carbyne 链热容量随温度的变化

Fig. 6. Temperature-dependent heat capacity of carbyne chain under the approach of axial tensile strain.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H L 2008 *Solid State Commun.* **146** 351

- [3] Cao A Y, Dickrell P L, Sawyer W G, Ghasemi-Nejhad M N, Ajayan P M 2005 *Science* **310** 1307
- [4] Boyd A, Dube I, Fedorov G, Paranjape M, Barbara P 2014 *Carbon* **69** 417
- [5] Dillon A C, Jones K M, Bekkendale T A, Kiang C H, Bethune D S, Heben M J 1997 *Nature* **386** 377
- [6] Chen P, Wu X, Lin J, Tan K L 1999 *Science* **285** 91
- [7] Baughman R H, Zakhidov A A, De Heer W A 2002 *Science* **297** 787
- [8] Liu M J, Artyukhov V I, Lee H, Xu F, Yakobson B I 2013 *ACS Nano* **7** 10075
- [9] Zhang Y Z, Su Y J, Wang L, Kong E S W, Chen X S, Zhang Y F 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 577
- [10] Pan B, Xiao J, Li J, Liu P, Wang C, Yang G 2015 *Sci. Adv.* **1** e1500857
- [11] Kotrechko S, Timoshevskii A, Kolyvoshko E, Matviychuk Y, Stetsenko N 2017 *Nanoscale Res. Lett.* **12** 327
- [12] Akdim B, Pachter R 2011 *ACS Nano* **5** 1769
- [13] Zhou Y H, Xu Y, Zheng X H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1093 (in Chinese) [周艳红, 许英, 郑小宏 2007 物理学报 **56** 1093]
- [14] Sorokin P B, Lee H, Antipina L Y, Singh A K, Yakobson B I 2011 *Nano Lett.* **11** 2660
- [15] Cannella C B, Goldman N 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 21605
- [16] Andrade N F, Aguiar A L, Kim Y A, Endo M, Freire P T C, Brunetto G, Galvao D S, Dresselhaus M S, Souza Filho A G 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 10669
- [17] Wang M, Lin S 2015 *Sci. Rep.* **5** 18122
- [18] Liu F, Ming P, Li J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 064120
- [19] Lu J P 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1297
- [20] Nair A K, Cranford S W, Buehler M J 2011 *Eurphys. Lett.* **95** 16002
- [21] Artyukhov V I, Liu M, Yakobson B I 2014 *Nano Lett.* **14** 4224
- [22] Yang X G, Lv C F, Yao Z, Yao M G, Qin J X, Li X, Shi L, Du M R, Liu B B, Shan C X 2020 *Carbon* **159** 266
- [23] Zhang Z, Zhao Y P, Ouyang G 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 19296
- [24] Dong J S, Ouyang G 2019 *ACS Omega* **4** 8641
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [28] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [29] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [30] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [31] Ma F, Zheng H B, Sun Y J, Yang D, Xu K W, Chu P K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 111904
- [32] La Torre A, Botello-Mendez A, Baaziz W, Charlier J C, Banhart F 2015 *Nat. Commun.* **6** 6636
- [33] Li J P, Meng S H, Lu H T, Tohyama T 2018 *Chin. Phys. B* **27** 117101
- [34] Cretu O, Botello-Mendez A R, Janowska I, Pham-Huu C, Charlier J C, Banhart F 2013 *Nano Lett.* **13** 3487
- [35] Kudryavtsev Y P, Evsyukov S E, Guseva M B, Babaev V G, Khvostov V V 1993 *Russ. Chem. Bull.* **42** 399
- [36] Heimann R B, Evsyukov S E, Kavan L 1999 *Carbyne and Carbynoid Structures* (Dordrecht: Kluwer Academic Press) p317
- [37] Liu X J, Zhang G, Zhang Y W 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 24156

# First-principles study of atomic bond nature of one-dimensional carbyne chain under different strains<sup>\*</sup>

Hou Lu    Tong Xin    Ouyang Gang<sup>†</sup>

(*Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Structures and Quantum Control of Ministry of Education, Key Laboratory for Matter Microstructure and Function of Hunan Province, School of Physics and Electronics, Hunan Normal University, Changsha 410006, China*)

( Received 30 July 2020; revised manuscript received 23 August 2020 )

## Abstract

One-dimensional (1D) carbyne chain has the potential applications in the nanoelectronic devices due to its unique properties. Although some progress of the mechanical and thermal properties of 1D carbyne chain has been made, the physical mechanism of the strain modulation of atomic bond nature remains unclear. In order to explore the strain effects on the mechanical and related physical properties of 1D carbyne chain, we systematically investigate the strain-dependent bond nature of 1D carbyne chain based on the first-principles calculations of density functional theory and generalized gradient approximation. It is found that when the compressive strain is 16%, the bonding nature of 1D carbyne chain is changed, and the bond length alternation of single and triple bonds in 1D carbyne chain tends to zero, which originates from the difference in bond strength between single bond and triple bond. Moreover, 1D carbyne chain can change from semiconductor into metal when the compressive strain is 16% indicated by analyzing the band structure and related differential charge density. When the strain is 17%, the phonon spectrum has an imaginary frequency. Besides, when the ambient temperature is less than 510 K, the heat capacity of 1D carbyne chain decreases with strain increasing. However, more phonon modes will be activated at larger strains when the temperature is higher than 510 K, and the heat capacity is enhanced gradually with strain increasing. Also, the stiffness coefficient of 1D carbyne chain is larger than that of graphene and carbon nanotube. These results conduce to the fundamental understanding of atomic bond nature in 1D carbyne chain under different strains.

**Keywords:** carbyne, first-principles calculations, electronic structure, heat capacity

**PACS:** 68.65.-k, 71.15.Mb, 73.22.-f, 65.40.Ba

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201231

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574080, 91833302).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [gangouy@hunnu.edu.cn](mailto:gangouy@hunnu.edu.cn)