

# 采用VASP如何计算晶体的弹性常数 $C_{ij}$

整理：侯柱锋  
(zfhoul@fudan.edu.cn)  
复旦大学物理系博士后

2006年8月21日

## 摘要

本文将介绍以六角晶格为例通过VASP计算晶体的弹性常数 $C_{ij}$ 。  
未经许可，请勿将本文内容拷贝至任何形式的出版物中!!!

## 目录

§1 弹性常数的概念 [1, 2]	1
§2 六角晶体的弹性应变能与应变关系	2
§3 具体计算步骤	3

### §1 弹性常数的概念 [1, 2]

弹性常数描述了晶体对外加应变 $\epsilon$ 的响应的刚度。在应变很小的情况下，体系的内能与应变的大小存在二次线性关系（胡克定律），弹性常数 $C_{ij}$ 就是描述这种二次线性关系，即二次线性项的系数。采用Voigt标记： $xx \rightarrow 1$ ,  $yy \rightarrow 2$ ,  $zz \rightarrow 3$ ,  $yz \rightarrow 4$ ,  $xz \rightarrow 5$ 和 $xy \rightarrow 6$ 。应变张量 $\epsilon$ 定义为：

$$\epsilon = \begin{pmatrix} e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & e_3 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

应力张量 $\sigma$ 定义为：

$$\sigma_i = \frac{1}{V} \left[ \frac{\partial E(V, \epsilon_j)}{\partial \epsilon_i} \right]_{\epsilon=0}, \quad (2)$$

二阶绝热弹性常数为：

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left[ \frac{\partial^2 E(V, \epsilon_k)}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right]_{\epsilon=0}, \quad (3)$$

在应变较小的情况下，应变后体系的总能 $E(V, \epsilon)$ 按应变张量 $\epsilon$ 进可按泰勒级数展开为：

$$E(V, \{\epsilon_i\}) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{i=1}^6 \sigma_i \epsilon_i + \frac{V_0}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j + \dots \quad (4)$$

其中 $E(V_0, 0)$ 是应变前体系的总能， $V_0$ 是应变前原胞的体积。另外，应变后基矢 $\vec{R}'$ 与应变前的基矢 $\vec{R}$ 之间的关系为：

$$\vec{R}' = \vec{R} \bullet (I + \epsilon) \quad (5)$$

其中 $I$ 为单位矩阵。

因此选取特定的应变 $\epsilon = \mathbf{e} = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ ，计算出在一组不同幅度时应变前后体系总能的变化( $\Delta E = E(V, \epsilon) - E(V, 0)$ )，再根据总能的变化—应变幅度对应的一组数据点，进行二次函数拟合得到二次项系数。即可得到晶体的某个弹性常数或弹性常数的组合。对不同的晶系的晶体，因为对称性的关系，它独立的弹性常数是确定的。比如对六角晶系的晶体，它独立的弹性常数为： $C_{11}$ ， $C_{12}$ ， $C_{13}$ ， $C_{33}$ 和 $C_{44}$ 。

## §2 六角晶体的弹性应变能与应变关系

对六角晶系的晶体，其原胞基矢可以取为：

$$\vec{R} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & \frac{1}{2}a & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}a & \frac{1}{2}a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}. \quad (6)$$

其中 $a$ 和 $c$ 是晶体的晶格常数。

可以施加这样的应变 $\mathbf{e} = (\delta, \delta, 0, 0, 0, 0)$ 来计算 $C_{11} + C_{12}$  [3]：

$$\frac{\Delta E}{V_0} = (C_{11} + C_{12})\delta^2 \quad (7)$$

施加应变 $\mathbf{e} = (0, 0, 0, 0, 0, \delta)$ 来得到 $C_{11} - C_{12}$ ：

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{4}(C_{11} - C_{12})\delta^2 \quad (8)$$

对于 $C_{33}$ ，施加应变 $\mathbf{e} = (0, 0, \delta, 0, 0, 0)$ 来得到：

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2}C_{33}\delta^2 \quad (9)$$

对于 $C_{44}$ ，施加应变 $\mathbf{e} = (0, 0, 0, \delta, \delta, 0)$ 来得到：

$$\frac{\Delta E}{V_0} = C_{44}\delta^2 \quad (10)$$

最后，施加应变 $\mathbf{e} = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$ 得到 $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$ 和 $C_{33}$ 的组合：

$$\frac{\Delta E}{V_0} = (C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33}/2)\delta^2 \quad (11)$$

由此可见，通过施加五个特定的应变，选取一系列幅度 $\delta$ 的应变，得到 $\Delta E \sim \delta$ 数据点，再分别按上面五个关系式对相应的 $\Delta E \sim \delta$ 进行拟合得到二次项系数，最后联立方程得到求出六角晶系晶体的独立弹性常数。

### §3 具体计算步骤

在计算时,有几点要特别注意的: a), 原胞内原子在应变是否弛豫; b),  $k$ 点网格大小是否足够,因为在应变后,原胞的对称性会发生变化,即使同样的 $k$ 点网格,在简约布里渊区产生的 $k$ 点数目是不同的。因此, $k$ 点网格大小要取得足够,以保证弹性常数计算的精确性; c), 应变幅度 $\delta$ 要取得适中,如果太小的话,得到的应变能(应变前后体系的变化)很小,在计算弹性常数时,会引起计算误差。

下面以计算六角AlN(纤锌矿结构)为例,在计算过程考虑了应变后原子的位置需要弛豫,具体步骤如下:

- 先对六角AlN体材料的晶格参数(晶格常数和原子位置)优化好,这样得到未应变时的POSCAR,并把它拷贝成下面defvector.f需要用到的一个的输入文件OLDPOS,并对OLDPOS做一个处理。因为OLDPOS在格式上有特殊要求:
  - a、在OLDPOS的第一行,在title的字符串之后,至少空一格再加上OLDPOS中原子的种类数目,比如AlN中有两类原子, title写为AlN,那么就OLDPOS的第一行就是"AlN 2"。
  - b、OLDPOS的格式与POSCAR的类似,但是它最好是分数坐标来写出原子的位置。以六角AlN为例,这个OLDPOS的内容如下:

```
AlN 2
 3.11553
 1.000000 0.000000 0.000000
-0.500000 0.866025 0.000000
 0.000000 0.000000 1.605000
 2 2
Direct
0.00000000 0.00000000 0.00000000
0.33333333 0.66666667 0.50000000
0.00000000 0.00000000 0.381483673
0.33333333 0.66666667 0.881483673
```

- 对特定的应变,在下面的defvector.f中"Define the strain"部分,把特定的应变通过给strain(i)矩阵赋值。比如对上面提到的 $\mathbf{e} = (\delta, \delta, 0, 0, 0, 0)$ 用来计算 $C_{11} + C_{12}$ ,那么就对defvect.f中的"Define the strain"改写成如下的形式:

```
##### Define the strain #####
strain(1)=delta
strain(2)=delta
strain(3)=0.0
strain(4)=0.0
strain(5)=0.0
strain(6)=0.0
```

其中整个defvector.f是用来得到某个应变后,新的POSCAR。应变的类型按"Define the

strain”的部分来定义,而应变的幅度需在程序编译后,运行编译得到的模块时输入。defvect.f的内容如下:

```

C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
C  >this simple program to get the primitive vectors after
C  $delta$ strain, in order to calculate the independent
C  elastic constants of solids.
C  usage: C!!!! Please first prepare the undeformed POSCAR in  OLDPOS
C  >defvector.x
C  >type defvector.x > create new POSCAR in file fort.3
C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
program defvector
real*8 privect,strvect,delta,strten,strain,pos, alat
dimension privect(3,3),strvect(3,3),strten(3,3),strain(6)
dimension pos(50,3)
character*10 bravlat, title, direct
integer i,j,k,ntype, natomi, nn
dimension natomi(10)

C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
C Read the undeformed primitive vector and atomic position %%%%%%%%%
open(7,file='OLDPOS')
C%% In first line of OLDPOS, please add the number
C%% of the type of atoms after the title

read(7,*) title, ntype
read(7,*) alat
do i=1,3
  read(7,*) (privect(i,j),j=1,3)
  write(*,*) (privect(i,j),j=1,3)
enddo
read(7,*) (natomi(i),i=1,ntype)

nn=0
do i =1, ntype
  nn=nn+natomi(i)
enddo

read(7,*) direct
do i=1, nn
  read(7,*) (pos(i,j),j=1,3)
enddo

C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
C Read the amti of strain %%%%%%%%%
read(*,*) delta

C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
C Define the strain %%%%%%%%%
strain(1)=delta
strain(2)=0.0
strain(3)=0.0
strain(4)=0.0
strain(5)=0.0
strain(6)=0.0
C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
C Define the strain tensor %%%%%%%%%
strten(1,1)=strain(1)+1.0

```

```

    strten(1,2)=0.5*strain(6)
    strten(1,3)=0.5*strain(5)
    strten(2,1)=0.5*strain(6)
    strten(2,2)=strain(2)+1.0
    strten(2,3)=0.5*strain(4)
    strten(3,1)=0.5*strain(5)
    strten(3,2)=0.5*strain(4)
    strten(3,3)=strain(3)+1.0
C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Transform the primitive vector to the new vector under strain%%%%%%%%
C    strvect(i,j)=privect(i,j)*(I+strten(i,j))

    do k=1,3
      do i=1,3
        strvect(i,k)=0.0
        do j=1,3
          strvect(i,k)=strvect(i,k)+privect(i,j)*strten(j,k)
        enddo
      enddo
    enddo
C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Write the new vector under strain%%%%%%%%
    do i=1,3
      write(*,100)(strvect(i,j),j=1,3)
    enddo
100    format(3f20.15)
C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Create the POSCAR for total energy calculation %%%%%%%%%%5
    write(3,'(A10)') title
    write(3,'(f15.10)') alat
    do i=1,3
      write(3,100)(strvect(i,j),j=1,3)
    enddo
    write(3,'(10I4)') (natomi(i), i=1,ntype)
    write(3,'(A6)') Direct
    do i=1, nn
      write(3,100) (pos(i,j),j=1,3)
    enddo
C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
end

```

在defvector.f中，原子种类的数目由变量ntype来定义的，最大为10，如果原子的种类数目太大，需自己手动调大数组natomi(10)以及输出时” write(3,'(10I4)') (natomi(i), i=1,ntype)”的格式”10I4”。

在defvector.f中设置好了特定的应变后，就可以编译defvector.f（使用g77 -o defector.x defector.f）得到模块defvector.x。

- 准备好VASP计算的输入文件KPOINTS和POTCAR。以及进行原子位置弛豫计算的INCAR.relax，它的内容如下：

```

SYSTEM = AlN
ENCUT = 400
ISTART = 0
ICHARG = 2

```

```

ISMEAR = 0; SIGMA = 0.2
NSW = 60; IBRION = 2
EDIFF = 1E-5
EDIFFG = -1E-2
ISIF = 2
POTIM = 0.2
PREC = Accurate
LWAVE = .FALSE.

```

另外在准备对优化得到的结构进行总能计算的INCAR.static, 它的内容如下:

```

SYSTEM = AlN
ENCUT = 400
ISTART = 0
ICHARG = 2
ISMEAR = -5
EDIFF = 1E-5
PREC = Accurate
LWAVE = .FALSE.

```

总的说来, 就是先对应变后的POSCAR进行固定基矢, 只对原子位置的优化, 再对优化得到的结构进行静态总能计算得到应变体系后的总能 $E_{tot}(\delta)$ 。其中应变后的初始POSCAR通过defvector.x来得到。

- 对一系列幅度 $\delta$ 的特定应变进行上一步的计算。最后得到一组 $\frac{E_{tot}(\delta) - E_{tot}(0)}{V_0} \sim \delta$ 数据。然后对它进行二次函数拟合得到二次项的系数。

注意:  $E_{tot}(0)$ 是未应变体系的总能,  $V_0$ 是未应变体系的体积。在VASP计算中它们的数值单位是eV和 $\text{\AA}^3$ 。  $1 \text{ eV}/\text{\AA}^3 = 160.2 \text{ GPa}$ 。

前面的原子位置优化和总能计算等可以通过一个bash脚本来进行, 如:

```

#!/bin/sh
for i in -0.018 -0.015 -0.012 -0.09 -0.06 -0.03 0.00 \
        0.03 0.06 0.09 0.012 0.015 0.018
do
echo $i | defvector.x
cp fort.3 POSCAR

####
cat > INCAR <<!
SYSTEM = AlN
ENCUT = 400
ISTART = 0
ICHARG = 2
ISMEAR = 0; SIGMA = 0.2
NSW = 60; IBRION = 2
EDIFF = 1E-5
EDIFFG = -1E-2
ISIF = 2

```

```

POTIM = 0.2
PREC = Accurate
LWAVE = .FALSE.
LCHARG = .FALSE.
!

echo "delta = $i "; vasp

cp CONTCAR pos.$i
cp CONTCAR POSCAR

cat > INCAR <<!
SYSTEM = AlN
ENCUT = 400
ISTART = 0
ICHARG = 2
ISMEAR = -5
EDIFF = 1E-5
PREC = Accurate
LWAVE = .FALSE.
LCHARG = .FALSE.
!

echo "delta = $i "; vasp

E=$(grep "TOTEN" out.$i | tail -1 | awk '{printf "%12.6f \n", $5 }')
echo $i $E >>SUMMARY

done

```

- 对其他特定的应变，按上面第2和3步再做一系列的计算得到相应的一组  $\frac{E_{tot}(\delta) - E_{tot}(0)}{V_0} \sim \delta$  数据，以及拟合。

对其他晶系(比如正交晶体)的弹性应变能、应变和弹性常数的关系，可以参考文献 [1, 4]。

### 参考文献

- [1] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, and J. Wills, *J. Appl. Phys.* **84**, 4891 (1998).
- [2] G. Grimvall, *Thermophysical properties of materials*, Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 1999.
- [3] S. Q. Wang and H. Q. Ye, *J. Phys. Condens. Matter.* **15**, 5307 (2003).
- [4] Z. F. Hou, *cond-mat/0601216, unpublished.* (2006)