1. **弾性テンソルの計算が可能なプログラム**

GULP　古典分子力学 (座標軸は出力ファイルのデカルト座標。***ax*** // (1,0,0)cart)

VASP　密度半関数法　ISIF=3&IRBRION=6を指定すると、Finite displacement法により弾性テンソルを計算 (座標軸はPOSCARのデカルト座標)

1. **VASPの計算結果**

OUTCAR:

ELASTIC MODULI (kBar)

Direction XX YY ZZ XY YZ ZX

--------------------------------------------------------------------------------

XX 1419.0643 526.2496 526.2568 0.0022 -0.0035 -0.0059

YY 525.9382 1419.1259 525.6433 0.0013 -0.0044 -0.0053

ZZ 525.5964 525.8881 1419.0852 0.0004 -0.0064 -0.0115

XY -0.5846 -0.6002 0.3832 972.4243 -0.0034 -0.0011

YZ 0.1291 0.0183 -0.0277 -0.1070 972.7315 0.0184

ZX -0.0270 0.1270 0.0179 0.0146 -0.1022 972.7302

--------------------------------------------------------------------------------

対応

XX YY ZZ XY YZ ZX

11 22 33 12 23 13

1 2 3 6 5 4

C1111 = 141.9 GPa

C1212 = 97.2 GPa

C2222 = 52.6 GPa

　これらを、PWSCFでの計算結果の参照値とする。

1. **QE (PWSCF) での弾性テンソル計算**

方針：Finite displacement法を用い、歪めた構造の全エネルギーを外部計算エンジンで計算する。

　さしあたり、Windows上のPWSCFを計算エンジンとする。自作プログラム、ライブラリィはProgramsを利用する。現在設定のインストールパスは以下の通り。

set ProgramsDir=d:\Programs

set MPIRUNPath=C:\Program Files\MPICH2\bin\mpiexec.exe

set QERoot=C:\Program Files\Quantum ESPRESSO 64-bit 5.2.1-mpich2\bin

1. 動作の追跡を簡単にするため、以下の過程を分離したプロセスで行い、プロセスの統合はシェルスクリプト(バッチファイル、bash script)で行う。  
   　run.bat: 弾性定数・テンソル成分を指定して計算  
   　runall.bat: run.batを複数呼び出し、計算したい全ての弾性定数成分を計算する  
   　％ProgramsDir%\Perl\ElasticConstant\CalElasticConstant.pl: 下記のプロセスの制御スクリプト
2. 歪めた構造のCIFファイル (\*.cif) とテーブル (table.txt) を出力 (--Action=MakeInputs)。
3. 出力したCIFファイルに対して外部エンジンを呼び出すシェルスクリプトを作る(--Action=MakeRunScript)。出力スクリプトはCalculateElasticConstant.bat。  
   シェルスクリプトは各計算エンジン、弾性定数成分に応じて個別にテンプレートを作る (％ProgramsDir%\Perl\ElasticConstant\Template)。
4. CalculateElasticConstant.batを実行する。
5. 実行結果から全エネルギーを抽出し、歪テンソルから弾性定数・テンソルを計算する (--Action=cal)

計算可能な弾性定数・テンソル成分:

1. 単位格子形状を相似のまま体積を変えて体積弾性率*B*Vを計算する (run.batの mode=Vconst)。  
   ε = ΔV/V: Finite displacementの歪  
   U: エネルギー密度

ΔU = U0 + (U’･ε) **+** (1/2)U’’ ε2

注意：立方晶のみ有効。  
Finite displacementのステップ数 nStep を指定し、三点法による数値微分と、ｎOrder次多項式による最小二乗の係数から計算したBVを比較できる。

計算時間が短いので、バグだし、あるいは、適正なεを決めるのに使う。

1. 圧力を変化させて構造緩和を行い、緩和構造の ε－U関係から体積弾性率*B*Vを計算する(run.batの mode=Vconp)。  
   注意：すべての結晶系で有効。  
   圧力のステップ数はnStep で指定できる。三点法による数値微分と、ｎOrder次多項式による最小二乗の係数から計算したBVを比較できる。  
   　体積弾性率はヤング率*E*、ポアソン比νと以下の関係がある。  
   　　　*BV* = *E* / 3 / (1-2ν)
2. 結晶格子の基本ベクトルに沿って弾性テンソルCijklの対角成分を計算する (run.batの mode=Cabc, index=ijij)。  
   ΔU = U0 + (ΣU’ij･εij)+ (1/2) (ΣU’’ij kl･εijεkl)  
   注意：  
   歪のステップ数はnStep で指定できる。三点法による数値微分と、ｎOrder次多項式による最小二乗の係数から計算したCijklを比較できる。
3. 結晶格子の基本ベクトルに沿って弾性テンソルCijklの非対角成分を計算する (run.batの mode=Cabc, index=ijkl)。  
   　　U = *a*0 + *a*x *x* + *ay* *y* + *axx* *x*2 + *axy* *xy* + *ayy* *y*2  
   　　 = U0 + *a*x εij + *ay* εkl + (1/2)Cijij εij 2+ (1/2)Cijkl εij εkl 2 + (1/2)Cklkl εkl 2   
   に線形最小二乗でフィッティングして各係数を計算、弾性テンソル成分を計算。  
   また、三点法による数値微分との比較もする。  
   注意：  
    歪のステップ数は、εij、εjkのそれぞれの軸に沿って3x3=9点限定。
4. **比較結果: Si**

VASP (PAW PBE):

C1111 = 141.9 GPa　C1212 = 97.2 GPa　C2222 = 52.6 GPa

文献値:

*B*V = 97.88 GPa

PWSCF (USPP, Si.pbe-n-rrkjus\_psl.0.1):

非対角成分計算、da/a=0.005

C1111 = 144.218559 (最小二乗)　143.547602 (数値微分)

C2222= 144.420912 (最小二乗)　143.7499543 (数値微分)

C1212 = 60.908019 (最小二乗)　 60.908019 (数値微分)

対角成分計算、da/a=0.05

C1111 = 143.54760 (最小二乗)　143.547602 (数値微分)

C1212 = 96.138606 (最小二乗)　 96.138606 (数値微分)

体積弾性率 (相似変化)　5点計算、4次関数回帰、 dV/d=0.05

*B*V=89.198025 (最小二乗)　85.153010 (数値微分)

体積弾性率 (圧力変化)　5点計算、4次関数回帰

*B*V=84.00384 (最小二乗、2000気圧ステップ)  
　*B*V=89.829496 (最小二乗、500気圧ステップ)

　　ただし、1000気圧差で、体積で0.2%、Etotで5e-5eVの差しかないので、数値誤差の可能性あり。

**考察:**

・VASPはPAW、PWSCFはUSPP を使ったにもかかわらず、対角成分の一致は良い。

・体積弾性率と文献値の比較もreasonable。立方晶なので、相似変化と圧力変化の結果は厳密に一致しないといけないが、誤差が大きい。構造緩和の収束条件が甘い、あるいは圧力へ変化が大きすぎるかもしれない。

1. **比較結果: ZnO**

VASP (PAW PBE):

結晶構造・基本ベクトル

3.24270000000000

0.5079064701285719 -0.8797193888161636 0.0000000000000000

0.5079064701285719 0.8797193888161636 -0.0000000000000000

0.0000000000000000 0.0000000000000000 1.6271355050510894

ELASTIC MODULI CONTR FROM IONIC RELAXATION (kBar)

Direction XX YY ZZ XY YZ ZX

--------------------------------------------------------------------------------

XX -573.5743 294.3773 310.9410 -8.6574 22.7224 -16.0806

YY 294.3773 -590.6921 300.6645 -2.4633 22.6866 -15.9193

ZZ 310.9410 300.6645 -709.8805 0.4619 16.6253 -12.7664

XY -8.6574 -2.4633 0.4619 -438.7019 0.8723 0.2485

YZ 22.7224 22.6866 16.6253 0.8723 -137.4756 0.8079

ZX -16.0806 -15.9193 -12.7664 0.2485 0.8079 -143.3655

--------------------------------------------------------------------------------

TOTAL ELASTIC MODULI (kBar)

Direction XX YY ZZ XY YZ ZX

--------------------------------------------------------------------------------

XX 1925.4398 1116.9266 919.8951 -4.7779 24.2551 -11.9418

YY 1116.9266 1910.2577 910.1423 1.3128 24.2602 -11.6364

ZZ 919.8951 910.1423 1932.8831 5.1434 17.8625 -8.5427

XY -4.7779 1.3128 5.1434 387.0476 2.1633 0.4048

YZ 24.2551 24.2602 17.8625 2.1633 387.8897 1.9477

ZX -11.9418 -11.6364 -8.5427 0.4048 1.9477 376.8577

--------------------------------------------------------------------------------

文献値: *B*V=183a, 170b, 160c GPa

a: Karzel et al., PRB 53, 11425 (1996), b: Geward et al., Synchrotron Radiat. 2, 233 (1995),

c: R. Ahuja et al., JAP 83, 8065 (1998).

PWSCF (USPP, Si.pbe-n-rrkjus\_psl.0.1, イオン変位効果あり):

相似・体積変化 V/V=0.005一定圧力 500気圧ステップ、8点計算

注意: 等方的でないZnOでは不正確

　B­V = 120.2 GPa (最小二乗) 111.2 GPa (数値微分)

一定圧力 500気圧ステップ、8点計算 (文献値 160~183 GPa)

注意: 等方的でないZnOでもOK。圧力の収束に難

　B­V = 143.9GPa

弾性テンソル計算 (デカルト座標): da/a=0.01, 3点計算, 2次式

C1111 = 182.5 (最小二乗)　 182.5 (数値微分) (VASP 192.5 GPa)

C2222 = 112.1 (最小二乗)　 126.8 (数値微分) (VASP 191.0 GPa)

C1212 = 33.5 (最小二乗)　 34.7 (数値微分) (VASP 38.7 GPa)

C1313 = 27.2 (最小二乗)　 28.8 (数値微分) (VASP 37.7 GPa)

C3333 = 114.9 (最小二乗)　 131.81 (数値微分) (VASP 193.2 GPa)

非対角計算

　C1111 = 237.1 (最小二乗)　 235.4 (数値微分)

C2222 = 180.2 (最小二乗)　 178.6 (数値微分)

C1122 = 88.6 (最小二乗)　 88.6 (数値微分) (VASP 111.7 GPa)

C1111 = 343.2 (最小二乗)　 546.7 (数値微分)

C3333 = -10.0 (最小二乗)　 193.5 (数値微分)

C1133 = 55.9 (最小二乗)　 55.9 (数値微分) (VASP 92.0 GPa)

C2222 = 239.2 (最小二乗)　 178.6 (数値微分)

C3333 = 254.1 (最小二乗)　 193.5 (数値微分)

C2233 = 77.13 (最小二乗)　 77.13 (数値微分) (VASP 90.1 GPa)

弾性テンソル計算 (格子座標): da/a=0.01, 5点計算, 3次式

1. **今後の対応**
   1. 非直交格子 (ZnO、IGZOなど) での動作確認
   2. デカルト座標でのCijklの計算 (mode=CXYZ)
   3. 格子座標で計算したCijklは共変・反変成分が混ざった混合テンソルのまま。共変テンソルCijklへの変換をする。
   4. Linuxで動かす
   5. gulp, vaspへの対応
   6. 計算の効率化 (対称性の利用、非対角成分計算時の計算数の削減)