一种计算固体材料四阶弹性常数的第一性原理方法

AbhiyanPandit[a], Angelo Bongiorno[a,b,*]

[a]*Department of Chemistry, College of Staten Island, Staten Island, NY 10314, USA*
[b]*The Graduate Center of the City University of New York, New York, NY 10016, USA*

arXiv:2302.01965v1 [cond-mat.mtrl-sci] 3 Feb 2023

摘要

本文提出一种第一性原理方法，用于计算具有立方和六方对称性的晶体最高至四阶的弹性常数。该方法通过对第二类 Piola-Kirchhoff 应力张量进行数值微分，并采用密度泛函理论方法计算参考态的一组最少应变构型的柯西应力张量。对于具有立方和六方对称性的晶体，计算二阶、三阶和四阶独立弹性常数所需的应变构型数分别为 24 和 37。本文将该方法应用于五种具有立方对称性的晶体材料（金刚石、硅、铝、银和金）以及两种具有六方密堆积结构的金属（铍和镁）。我们将结果与现有实验数据及以往的计算研究进行比较。在材料的非线性弹性分析中，还利用计算得到的线性与非线性弹性常数，预测零温度下一个压力区间内的体积和体积模量。为进一步验证该方法，我们将这些预测结果与显式密度泛函理论计算所得结果进行比较。

关键词：密度泛函理论；非线性弹性；第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量；有限差分；三阶弹性常数；四阶弹性常数；xPK2x 程序

1. 引言

材料的弹性常数定义了应力与所施加应变之间的关系 [1]。这一关系中的线性系数对应于二阶弹性常数（SOECs） [1]。这些系数与材料的弹性模量相关，例如，对于量化材料对形变的线性响应以及计算声波传播速度都十分重要。测量和计算二阶弹性常数的方法已相当成熟；事实上，许多种材料的这些系数已有相关数据 [2]。非线性弹性常数刻画了材料的非谐弹性行为，具有基础和实际应用方面的重要意义，因为它们决定了热弹性性质如何随温度和压力变化 [1, 3, 4]。实验测定这些非线性弹性系数颇具挑战性 [5, 6], ，因此需要借助计算方法预测这些材料参数的数值 [7–12]。在这项工作中，我们提出一种新方法，可从第一性原理出发计算材料直至四阶的弹性常数。

等温三阶弹性常数（TOECs）对应于材料自由能关于 Green-Lagrange应变的级数展开中的一阶非谐项 [1]。这些弹性系数刻画了材料的非线性弹性行为，并且与长波长声子非谐性 [13]、声衰减 [14], 、热力学Gr¨uneisen参数 [3, 15], 、热膨胀和热导率 [16–18], 以及本征机械强度 [1, 19]等材料性质相关。三阶弹性常数通常通过声弹性实验获得 [14], ，在这些实验中，会测量材料在不同应力条件下的声速 [14, 20–22]。这类实验具有挑战性且存在误差范围 [23], ，因此，目前仅有少数材料的这些系数已被确定 [10, 24–27]。

计算三阶弹性常数的传统方法依赖于使用密度泛函理论（DFT）计算，沿若干形变模式构建能量或应力与应变之间的曲线（参见文献 [28]及其中的参考文献）。在该方法中，首先通过对能量–应变或应力–应变关系进行非线性最小二乘拟合 [7, 8, 28–32]，进而推导出完整的线性系数和非线性系数。将该方法应用于具有立方对称性的材料较为直接，因为需要确定的独立二阶弹性常数和三阶弹性常数分别只有3个和6个。然而，对于对称性较低的材料，该方法会变得越来越繁琐且吸引力降低，这一点可由迄今为止文献中极少的应用案例得到证明（参见文献 [28] 及其中的参考文献）。最近，其中一位作者提出了一种计算三阶弹性常数的替代方法 [33]。在该方法中，通过结合密度泛函理论计算

*Angelo Bongiorno。
angelo.bongiorno@csi.cuny.edu

和有限变形方法 [2], ，其中每个三阶弹性常数均通过对第二类 Piola–Kirchhoff（PK2）应力张量进行二阶数值微分独立计算 [33]。该方法具有普适性，迄今已应用于具有立方、六方和正交对称性的二维和三维材料 [4, 33]。此外，最近该方法还与准谐近似相结合，用于计算有限温度下的三阶弹性常数 [4]。

四阶及更高阶弹性常数决定了材料在大变形下的非谐区间 [8, 11, 12, 34, 35]。了解这些高阶弹性系数有助于描述和预测材料的力学失稳点 [36, 37], ，并表征弹性相变的性质[8, 12]。四阶弹性常数（FOECs）的实验测定极具挑战性，因为在声弹性实验中需要施加较大的单轴应力，才能获得这些高阶弹性系数的可靠数值 [5, 6]。因此，据我们所知，迄今为止，FOECs 仅在极少数材料中得到测量 [5, 6]。密度泛函理论计算已被用于计算 FOECs [7–12, 38]。在这些计算研究中，FOECs 是通过拟合能量-应变曲线或应力-应变曲线的方法获得的。尽管这种方法简单直接且原则上具有普适性，但对于低对称性材料而言，其计算工作量和复杂程度会显著增加。事实上，据我们所知，截至目前，这种方法仅被用于计算具有立方对称性的材料的 FOECs [7–12]。

在本研究中，我们将基于有限形变和第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量数值微分计算三阶弹性常数的新方法 [33] 扩展至四阶弹性常数的计算。本文方法相较于现有方法的最大优势在于，每个非线性弹性常数均可独立计算，只需考虑参考态的至多 8 种变形构型。因此，我们的方法可轻松应用于任何材料，而不受其对称性的限制。本文将该方法用于计算五种具有立方对称性的晶体材料（金刚石、硅、铝、银和金）以及两种具有六方密排结构的材料（镁和铍）的二阶、三阶和四阶弹性常数。

本文结构如下。第 2 节介绍非线性弹性理论的基本概念，详细说明用于计算二阶弹性常数、三阶弹性常数和四阶弹性常数的有限差分公式，并讨论所用方法数值实现中的技术细节。第 3 节给出结果，并讨论该方法在上述材料中的应用。第 4 节总结全文并展望未来工作。

2. 方法

2.1. 非线性弹性理论概念

Green-Lagrange应变 μ_{ij}定义为 [1, 33,39]:

$$\mu_{ij} = \frac{1}{2}(F_{ki}F_{kj} - \delta_{ij}), \tag{1}$$

其中，下标表示笛卡尔坐标， δ_{ij}为Kronecker δ函数， F_{ij} 为变形梯度的分量。该张量定义为:

$$F_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial X_j} \tag{2}$$

其中， x_i 和 X_i 分别为材料点在形变后状态和参考态下的笛卡尔坐标。Helmholtz自由能密度 A可按拉格朗日应变展开为级数，如下所示 [1, 8, 12, 33, 39]:

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2}\frac{\partial^2 A}{\partial\mu_{ij}\partial\mu_{lm}}\mu_{ij}\mu_{lm} + \frac{1}{6}\frac{\partial^3 A}{\partial\mu_{ij}\partial\mu_{lm}\partial\mu_{pq}}\mu_{ij}\mu_{lm}\mu_{pq} + \frac{1}{24}\frac{\partial^4 A}{\partial\mu_{ij}\partial\mu_{lm}\partial\mu_{pq}\partial\mu_{rs}}\mu_{ij}\mu_{lm}\mu_{pq}\mu_{rs} + \cdots \\ &= \frac{1}{2}C^{(2)}_{ijlm}\mu_{ij}\mu_{lm} + \frac{1}{6}C^{(3)}_{ijlmpq}\mu_{ij}\mu_{lm}\mu_{pq} + \frac{1}{24}C^{(4)}_{ijlmpqrs}\mu_{ij}\mu_{lm}\mu_{pq}\mu_{rs} + \cdots, \end{aligned} \tag{3}$$

其中， $C^{(2)}_{ijlm}$、 $C^{(3)}_{ijlmpq}$和 $C^{(4)}_{ijlmpqrs}$ 分别为材料在参考态下的等温二阶弹性常数、三阶弹性常数和四阶弹性常数。给定参考态，第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量 P_{ij}可根据 Helmholtz自由能密度 A定义如下:

$$P_{ij} = \frac{\partial A}{\partial \mu_{ij}}, \tag{4}$$

而第二类皮奥拉-基尔霍夫应力与Cauchy应力σ_{ij}之间的关系为 [1, 4, 33, 39]:

$$\sigma_{ij} = \frac{V}{V'}F_{il}P_{lm}F_{jm}, \tag{5}$$

其中， V' 和 V 分别是变形态和参考态下（同一）材料点 $\vec{x}$ 和 X 的体积。式3和式4可用于定义第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量与线性和非线性弹性常数之间的关系。采用Voigt记号，该关系可写为:

$$P_\alpha = C^{(2)}_{\alpha\beta}\mu_\beta + \frac{1}{2}C^{(3)}_{\alpha\beta\gamma}\mu_\beta\mu_\gamma + \frac{1}{6}C^{(4)}_{\alpha\beta\gamma\delta}\mu_\beta\mu_\gamma\mu_\delta, \tag{6}$$

其中希腊字母指标的取值范围为 1 至 6，并与笛卡尔指标对的对应关系如下： $1 \to$ xx、 $2 \to$ yy、 $3 \to$zz、 $4 \to$ yz、 $5 \to$ zx 和 $6 \to$ xy。为完整起见，

下面我们还用第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量表示线性与非线性弹性常数:

$$C^{(2)}_{\alpha\beta} = \frac{\partial P_\alpha}{\partial \mu_\beta} \quad C^{(3)}_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\partial^2 P_\alpha}{\partial \mu_\beta \mu_\gamma} \\ C^{(4)}_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{\partial^3 P_\alpha}{\partial \mu_\beta \mu_\gamma \mu_\delta}. \tag{7}$$

本文方法依据上述定义，采用周期性密度泛函理论方法计算材料的二阶弹性常数、三阶弹性常数和四阶弹性常数。在本研究中，我们忽略温度效应，所有计算均在静态条件下进行。

2.2. 计算弹性常数的有限差分公式

为计算二阶弹性常数，我们采用以下中心有限差分公式（式 7）：

$$C^{(2)}_{\alpha\beta} = \frac{P^{(+\beta)}_\alpha - P^{(-\beta)}_\alpha}{2\xi}, \tag{8}$$

其中，ξ 是应变参数，$P^{(\pm\beta)}_\alpha$是将六维应变向量施加到参考态后得到的变形构型的第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量的 α分量六维应变向量 $\vec{\mu}$，其中 β 分量等于 $\pm\xi$，其余分量均为零。对于三阶弹性常数，有两种不同的情况。三个指标中至少有两个相等的三阶弹性常数可以使用以下二阶中心有限差分公式计算:

$$C^{(3)}_{\alpha\beta\beta} = \frac{P^{(+\beta)}_\alpha + P^{(-\beta)}_\alpha + 2P^{(0)}_\alpha}{2\xi^2}, \tag{9}$$

其中，$P^{(0)}_\alpha$表示参考态的第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量的 α分量，该分量等于柯西应力张量。在计算指标各不相同的三阶弹性常数时，我们采用以下公式:

$$C^{(3)}_{\alpha\beta\gamma} = \frac{P^{(+\beta,+\gamma)}_\alpha - P^{(-\beta,+\gamma)}_\alpha - P^{(+\beta,-\gamma)}_\alpha + P^{(-\beta,-\gamma)}_\alpha}{4\xi^2}, \tag{10}$$

其中，$P^{(\pm\beta,\pm\gamma)}_\alpha$是变形构型的第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量的 α分量；该变形构型由参考态施加六维应变向量 $\vec{\mu}$得到，其 β 和 γ 分量等于 $\pm\xi$，其余分量均为零。对于四阶弹性常数，我们推导了以下有限差分公式，用于计算不同类型的系数:

$$\begin{aligned} C^{(4)}_{\alpha\beta\beta\beta} &= \frac{P^{(+2\beta)}_\alpha - 2P^{(+\beta)}_\alpha + 2P^{(-\beta)}_\alpha - P^{(-2\beta)}_\alpha}{2\xi^3} \\ C^{(4)}_{\alpha\beta\gamma\gamma} &= \frac{P^{(+\beta,+2\gamma)}_\alpha - P^{(-\beta,+2\gamma)}_\alpha + P^{(+\beta,-2\gamma)}_\alpha - P^{(-\beta,-2\gamma)}_\alpha - 2(P^{(+\beta)}_\alpha - P^{(-\beta)}_\alpha)}{8\xi^3} \\ C^{(4)}_{\alpha\beta\gamma\delta} &= (P^{(+\beta,+\gamma,+\delta)}_\alpha - P^{(+\beta,+\gamma,-\delta)}_\alpha - P^{(+\beta,-\gamma,+\delta)}_\alpha + P^{(+\beta,-\gamma,-\delta)}_\alpha - P^{(-\beta,+\gamma,+\delta)}_\alpha + \\ &\quad + P^{(-\beta,+\gamma,-\delta)}_\alpha + P^{(-\beta,-\gamma,+\delta)}_\alpha - P^{(-\beta,-\gamma,-\delta)}_\alpha)/8\xi^3, \end{aligned} \tag{11}$$

其中，$P^{(\pm\beta,\pm\gamma,\pm\delta)}_\alpha$是变形构型中第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量的 α分量。该变形构型由参考态施加六维应变向量 $\vec{\mu}$得到，其分量 β、γ和 δ 等于 $\pm\xi$，其余分量均为零。

为清晰起见，我们考虑计算具有任意对称性的材料的两个非线性弹性常数 $C^{(3)}_{123}$ 和 $C^{(4)}_{1255}$。因此，对于 $C^{(3)}_{123}$，我们考虑以下4个应变向量:

$$(0,+\xi,+\xi,0,0,0),\ (0,-\xi,+\xi,0,0,0), \\ (0,+\xi,-\xi,0,0,0),\ (0,-\xi,-\xi,0,0,0). \tag{12}$$

每个应变向量都用于生成参考态的形变构型，随后将所得的第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量的 P_1 分量代入公式 10，以计算 $C^{(3)}_{123}$。对于 $C^{(4)}_{1255}$，我们使用公式 11 中的第二个公式，其中第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量的分量为 P_1 由以下 6 种形变产生:

$$(0,+\xi,0,0,+2\xi,0),\ (0,-\xi,0,0,+2\xi,0), \\ (0,+\xi,0,0,-2\xi,0),\ (0,-\xi,0,0,-2\xi,0), \\ (0,+\xi,0,0,0,0),\ (0,-\xi,0,0,0,0). \tag{13}$$

这两个示例表明，与传统方法 [8, 11, 12, 28, 38, 40], 相比，我们的方法可以独立计算每个非线性弹性常数，而不受材料对称性的影响。

2.2.1. 具有立方或六方对称性的晶体的二阶弹性常数、三阶弹性常数和四阶弹性常数

在本研究中，我们将该方法应用于具有立方对称性和六方对称性的材料。属于立方晶系的材料（点群：432、 $4\bar{3}m$ 和 $m\bar{3}m$）分别具有 3 个、6 个和 11 个独立的二阶弹性常数、三阶弹性常数和四阶弹性常数 [1, 8, 34, 35]。要计算这 3 个独立的

二阶弹性常数，我们使用以下 4 个应变向量：

$$(0,0,0,0,0,0),\ (+\xi,0,0,0,0,0),\\ (-\xi,0,0,0,0,0),(0,0,0,+\xi,0,0,0). \tag{14}$$

我们强调，由于立方对称性，$P_4^{(+4)} = -P_4^{(-4)}$，因此只需一种形变即可计算 $C_{44}^{(2)}$。要计算 6 个独立的三阶弹性常数，除式 14 中的形变外，我们还使用以下 4 个应变向量：

$$(+\xi,+\xi,0,0,0,0),\ (+\xi,-\xi,0,0,0,0),\\ (-\xi,-\xi,0,0,0,0),\ (0,0,0,+\xi,+\xi,0). \tag{15}$$

同样在此情况下，上述列表排除了会导致立方对称性材料出现冗余变形状态的应变向量。通过考虑以下 16 个额外的应变向量，可得到 11 个独立的四阶弹性常数：

$$(+2\xi,0,0,0,0,0),\ (-2\xi,0,0,0,0,0),\\ (+2\xi,+\xi,0,0,0,0),\ (-2\xi,+\xi,0,0,0,0),\\ (+2\xi,-\xi,0,0,0,0),\ (-2\xi,-\xi,0,0,0,0),\\ (+\xi,0,0,+2\xi,0,0),\ (-\xi,0,0,+2\xi,0,0),\\ (+\xi,0,0,0,+2\xi,0),\ (-\xi,0,0,0,+2\xi,0),\\ (0,0,0,+\xi,+\xi,+\xi),\ (0,0,0,-\xi,+\xi,+\xi),\\ (0,0,0,+2\xi,0,0),\ (0,0,0,+\xi,+2\xi,0),\\ (0,+\xi,0,0,0,0),\ (0,-\xi,0,0,0,0). \tag{16}$$

总之，要计算立方对称性材料的所有独立二阶弹性常数、三阶弹性常数和四阶弹性常数（点群：432、$4\bar{3}m$ 和 $m\bar{3}m$），我们的方法需要 24 个应变向量（包括参考态的零向量）。

具有六方对称性的材料（点群：622、$6mm$、$\bar{6}m2$ 和 $6/mmm$）分别有 5 个、10 个和 19 个独立的二阶弹性常数、三阶弹性常数和四阶弹性常数 [1, 41]。要计算 5 个独立的二阶弹性常数，我们使用以下 6 个应变向量：

$$(0,0,0,0,0,0),\ (+\xi,0,0,0,0,0),\\ (-\xi,0,0,0,0,0),\ (0,0,0,+\xi,0,0),\\ (0,0,+\xi,0,0,0),\ (0,0,-\xi,0,0,0). \tag{17}$$

为计算 10 个独立的三阶弹性常数，除上述应变向量外，我们还需要考虑以下 6 个应变向量：

$$(0,+\xi,+\xi,0,0,0),\ (0,-\xi,+\xi,0,0,0),\\ (0,+\xi,-\xi,0,0,0),\ (0,-\xi,-\xi,0,0,0),\\ (0,+\xi,0,0,0,0),\ (0,-\xi,0,0,0,0). \tag{18}$$

为获得 19 个独立四阶弹性常数，我们使用以下另外 25 个应变向量：

$$(+2\xi,0,0,0,0,0),\ (-2\xi,0,0,0,0,0),\\ (+2\xi,+\xi,0,0,0,0),\ (+2\xi,-\xi,0,0,0,0),\\ (-2\xi,+\xi,0,0,0,0),\ (-2\xi,-\xi,0,0,0,0),\\ (+\xi,0,+2\xi,0,0,0),\ (-\xi,0,+2\xi,0,0,0),\\ (+\xi,0,-2\xi,0,0,0),\ (-\xi,0,-2\xi,0,0,0),\\ (+\xi,0,0,+2\xi,0,0),\ (-\xi,0,0,+2\xi,0,0),\\ (+\xi,0,0,0,+2\xi,0),\ (-\xi,0,0,0,+2\xi,0),\\ (+\xi,0,0,0,0,+2\xi),\ (-\xi,0,0,0,0,+2\xi),\\ (0,+2\xi,+\xi,0,0,0),\ (0,+2\xi,-\xi,0,0,0),\\ (0,-2\xi,+\xi,0,0,0),\ (0,-2\xi,-\xi,0,0,0),\\ (0,0,+2\xi,0,0,0),\ (0,0,-2\xi,0,0,0),\\ (0,0,+\xi,+2\xi,0,0),\ (0,0,-\xi,+2\xi,0,0),\\ (0,0,0,+2\xi,0,0). \tag{19}$$

总而言之，我们的方法需要 37 个应变向量，才能计算属于六方晶系（点群：622、$6mm$、$\bar{6}m2$ 和 $6/mmm$）的材料的所有独立二阶弹性常数、三阶弹性常数和四阶弹性常数。

2.3. 方法实现的技术细节

我们用于计算线性与非线性弹性常数的方法，通过软件包 xPK2x 中的代码实现。该软件包依据 GNU通用公共许可证（第3版）在 GitHub [42] 上提供。软件包包含三个 Fortran 模块、一个 Bash 脚本、若干示例应用程序以及相关文档 [42]。我们的方法依赖（外部的）周期性密度泛函理论方法来优化几何结构并计算柯西应力张量。为此，当前版本的 xPK2x 旨在兼容 Quantum Espresso 软件包 [43, 44]。为清晰起见，下文将讨论 xPK2x 所提供模块中实现并执行的数值运算与任务。有关程序安装和使用的更多信息，请参阅 GitHub [42] 上提供的文档。

计算材料的一组弹性常数，首先需要选择一个周期性晶胞，以描述材料的参考态。该晶胞的体积为 V，几何结构为 $\boldsymbol{V}$：

$$\boldsymbol{V} = \begin{pmatrix} a_{1,x} & a_{2,x} & a_{3,x} \\ a_{1,y} & a_{2,y} & a_{3,y} \\ a_{1,z} & a_{2,z} & a_{3,z} \end{pmatrix}, \tag{20}$$

其中 $\vec{a}_1$、$\vec{a}_2$、$\vec{a}_3$ 是晶胞矢量。需要指出的是，尽管参考态及其对应超胞的选择是任意的，但本文报告的结果是基于原胞以及静态压力为零的参考态得到的。随后，给定待计算的弹性常数列表，下一步是确定所用的有限差分公式，

并据此列出生成参考态变形构型所需的应变向量。参考态及其对应超胞的几何结构、其中原子的分数坐标、用于生成变形构型的六维应变向量列表，以及乘以应变向量的应变参数，都是软件包 xPK2x [42] 中 str2pk 模块的输入参数。具体而言，str2pk 模块实现的数值计算任务包括：

- 导入参考态的几何结构和超胞中原子的（分数）坐标（不一定是原胞），并读取应变向量列表。对于每个应变向量，我们可以用 Voigt 形式和张量形式分别表示为

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= (\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5, \xi_6) \\ \boldsymbol{\mu} &= \begin{pmatrix} \xi_1 & \xi_6/2 & \xi_5/2 \\ \xi_6/2 & \xi_2 & \xi_4/2 \\ \xi_5/2 & \xi_4/2 & \xi_3 \end{pmatrix}, \end{aligned} \tag{21}$$

  str2pk 按如下方式计算变形梯度 $\boldsymbol{F}$。首先，对以下矩阵 3×3 进行 Cholesky分解（见式 1）：

$$2\boldsymbol{\mu} + \mathbf{I} = \boldsymbol{D}\boldsymbol{D}^T. \tag{22}$$

  随后，对 $\boldsymbol{D}$ 进行奇异值分解，得到 $\boldsymbol{D} = \boldsymbol{W}\boldsymbol{S}\boldsymbol{V}^T$，其中 $\boldsymbol{W}$和 $\boldsymbol{V}$是酉矩阵， $\boldsymbol{S}$ 是由奇异值构成的对角矩阵。最后，无旋转变形梯度（右伸长张量）定义为 $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{V}\boldsymbol{S}\boldsymbol{V}^T$ （ $\boldsymbol{R}$ =$\boldsymbol{W}\boldsymbol{V}^T$ 是旋转张量）。

- 随后，利用式 2，通过变形梯度 $\boldsymbol{F}$生成变形构型的晶胞。具体而言，由于我们只考虑由周期性晶胞 $\boldsymbol{V}$描述的材料的均匀形变，式 2 可写为：

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{V}'\boldsymbol{V}^{-1}, \tag{23}$$

  其中， $\boldsymbol{V}'$ 是定义材料在变形状态下几何结构的 3×3 矩阵，

$$\boldsymbol{V}' = \begin{pmatrix} a'_{1,x} & a'_{2,x} & a'_{3,x} \\ a'_{1,y} & a'_{2,y} & a'_{3,y} \\ a'_{1,z} & a'_{2,z} & a'_{3,z} \end{pmatrix}. \tag{24}$$

  因此，由式 23 可得变形构型：

$$\boldsymbol{V}' = \boldsymbol{F}\boldsymbol{V}. \tag{25}$$

- 描述变形构型的晶胞几何结构和尺寸，以及晶胞中原子的（分数）坐标，均会打印到文本文件中。

接下来，使用周期性密度泛函理论方法 [43, 44] 优化参考态的每种变形构型的几何结构，并计算相应的柯西应力张量 $\boldsymbol{\sigma}$。随后将柯西应力张量列表提供给第二个模块 pk2ecs[42], ，以最终计算所需的弹性常数列表。具体而言，该模块实现的数值任务如下：

- 对于每个变形构型 $\boldsymbol{V}'$，使用式 5 根据变形梯度 $\boldsymbol{F}$ 和计算得到的柯西应力张量计算第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量，如下所示：

$$\boldsymbol{P} = \frac{V'}{V}\boldsymbol{F}^{-1}\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{F}^{-T}, \tag{26}$$

  其中， V' 是变形构型的体积。

- 对每个应变向量重复此操作，最后将相应的第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量列表代入有限差分公式（式 8-11），以计算所选的二阶弹性常数、三阶弹性常数和四阶弹性常数。

我们指出，xPK2x 软件包提供了计算具有立方和六方对称性的材料的独立二阶弹性常数、三阶弹性常数和四阶弹性常数所需的应变向量列表，并且模块 str2pk 和 pk2ecs 专为便于处理这类材料而设计。不过，我们还指出，模块 str2pk 可用于生成具有任意对称性的材料参考态的任意应变构型列表；此外，xPK2x 软件包还包含一个额外模块 pk2open，可对其进行调整和扩展，以计算任意二阶、三阶或四阶弹性常数。关于如何组合使用模块 str2pk 和 pk2open 的说明和示例可在 GitHub [42] 上找到。

3. 结果与讨论

3.1. 密度泛函理论计算的技术细节

在本研究中，我们使用 Quantum Espresso 软件包的“pw.x”代码 [43, 44] 进行密度泛函理论计算，并采用我们的方法计算金刚石、硅、铝、银、金、铍和镁的全部独立二阶弹性常数、三阶弹性常数和四阶弹性常数。为描述这些材料，我们使用原胞，并分别采用 150 和 600 里德伯的平面波能量截断来表示波函数和电子电荷密度。对于金，我们采用局域密度近似 [45] 的交换-相关能泛函；对于其他材料，则采用广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof 参数化 [46] 。

为描述碳和硅的金刚石结构，我们使用超软赝势（ C.pbe-n-rrkjus psl.1.0.0.UPF 和 Si.pbe-nl-rrkjus psl.1.0.0.UPF），并采用以下均匀网格

$10\times10\times10$ k个点对布里渊区进行采样。为描述银和金的面心立方结构，我们使用 Quantum Espresso 资源库中的超软赝势（Ag.pbe-spn-rrkjus psl.1.0.0.UPF 和 Au.pz-spn-rrkjus psl.1.0.0.UPF）：https://github.com/dalcorso/pslibrary；对于面心立方铝，我们则使用通过 fhi98PP 软件[48] 生成、并在先前研究中经过测试和使用的守恒范数赝势 [47] 。为对这两种金属原胞的布里渊区进行采样，我们使用由 $25\times25\times25$ k 个点构成的均匀网格。对于六方密堆积铍和镁，我们分别使用超软赝势（Be.pbe-n-rrkjus psl.1.0.0.UPF）和守恒范数赝势 [47], 。后者通过 fhi98PP 软件 [48] 生成，并在先前研究中经过测试和使用 [33]。为对铍和镁的布里渊区进行采样，我们使用由 $20\times20\times14$ k 个点构成的网格。通过这些技术设置，我们得到零温度下的平衡晶格参数，如表 1 所示。这些结果与实验数据一致。

表 1：本研究所考察晶体材料的密度泛函理论计算所得晶格参数（单位：Å）。同时列出实验值以供比较。

晶体	空间群	a	c	实验数据（a/c）
C	$Fd\bar{3}m$	3.57	-	3.57 [7]
Si	$Fd\bar{3}m$	5.47	-	5.43 [49, 50]
Al	$Fm\bar{3}m$	4.07	-	4.03 [51]
Ag	$Fm\bar{3}m$	4.16	-	4.07 [51]
Au	$Fm\bar{3}m$	4.05	-	4.08 [52]
Be	$P6_3/mmc$	2.27	3.58	2.29/3.58 [53]
Mg	$P6_3/mmc$	3.24	5.28	3.18/5.15 [54]

作为测试，我们针对铝计算非线性弹性常数，逐步提高平面波能量截断值，并在布里渊区中采用更密集的 k 点网格。所有密度泛函理论计算均采用严格的收敛标准：自洽计算使用 10^{-14} 里德伯，力的收敛标准为 10^{-6} 原子单位。

3.2. 二阶和三阶弹性常数

采用本文方法计算得到的立方和六方密排结构晶体的独立二阶弹性常数和三阶弹性常数分别列于表2和表3中。这些表还报告了现有实验数据，以及采用依赖于拟合能量-应变曲线或应力-应变曲线的传统方法计算得到的先前数值 [7–12, 58]。我们指出，我们的结果总体上与实验数据和先前的计算研究均吻合良好。需要注意的是，三阶弹性常数的测量通常在有限温度下进行，而且已知样品的微观结构和缺陷会在一定程度上影响实验数据 [8, 10]。我们认为，这两个因素导致了我们的结果与实验数据之间的小幅差异。至于我们的结果与先前计算研究结果之间的差异，我们认为主要源于以下两个原因。其一是密度泛函理论计算的技术细节，即平面波能量截断、赝势、收敛阈值以及交换关联能泛函。其二是用于推导完整独立线性与非线性弹性常数集合的拟合过程细节 [40]。为佐证这一观点，同时证明本文方法及结果的有效性，我们采用基于拟合能量-应变曲线的传统方法，计算硅的弹性常数 $C_{11}^{(2)}$, $C_{111}^{(3)}$, $C_{1111}^{(4)}$，以及 $C_{11111}^{(5)}$ （图1）。为此，我们使用五阶多项式函数拟合由密度泛函理论计算得到的硅在一组变形构型下的能量与应变数据点；这些构型通过沿 x 方向施加单轴应变获得（图1）。拟合过程得到以下数值： $C_{11}^{(2)} = 153$ 吉帕， $C_{111}^{(3)} = -730$ 吉帕， $C_{1111}^{(4)} = 2555$吉帕， $C_{11111}^{(5)} = -10493$ 吉帕。这些数值与采用本文方法计算并列于表2和表4中的弹性常数高度吻合。

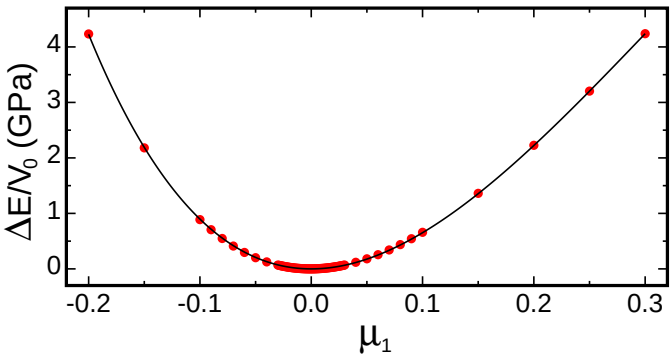


图1：立方硅相对于参考态的能量密度随单轴拉格朗日应变的变化。黑色实线表示对由密度泛函理论计算得到的数据（红色圆点）进行拟合的五阶多项式函数。 V_0 是参考态的体积，而μ_1 是Voigt记号中应变张量的第一个分量；其余分量均为零。

3.3. 四阶弹性常数

为评估结果的准确性，我们针对面心立方铝的选定四阶弹性常数，考察其随应变参数（ξ）的变化，并通过提高密度泛函理论计算的精度进行收敛性测试（图 2）。计算结果表明，随着 k 点网格密度和平面波能量截断值的增加，四阶弹性常数（以及三阶弹性常数）都能迅速收敛。此外，这些计算还表明，四阶弹性常数对用于生成参考态变形构型的应变参数取值十分敏感。具体而言，图 2 显示，当应变参数小于 0.0075 时，若干四阶弹性常数会显著波动；而当应变参数大于 0.01 时，所有独立的四阶弹性常数均收敛并趋于稳定。

表 2：采用本文提出的方法计算得到的立方金刚石、硅、铝、银和金的独立二阶弹性常数和三阶弹性常数（单位：吉帕）。对于每种材料，第一行列出我们的结果，第二行报告实验数据，其余各行则列出此前采用基于拟合能量-应变或应力-应变数据点的传统方法得到的结果。

晶体		$C_{11}^{(2)}$	$C_{12}^{(2)}$	$C_{44}^{(2)}$	$C_{111}^{(3)}$	$C_{112}^{(3)}$	$C_{123}^{(3)}$	$C_{144}^{(3)}$	$C_{155}^{(3)}$	$C_{456}^{(3)}$
C	本文工作	1054	124	559	-5942	-1621	614	-200	-2773	-1152
	实验数据 [10]	1082	125	579	-7750	-2220	604	-1780	-2800	-30
	参考文献 [33]	1037	120	552	-5876	-1593	618	-197	-2739	-1111
Si	本文工作	153	57	75	-751	-423	-78	16	-294	-59
	实验数据 [25]	166	64	80	-795	-445	-75	15	-310	-86
	参考文献 [33]	142	51	72	-744	-393	-59	4	-297	-59
	参考文献 [40]	152	59	78	-653	-456	-96	23	-304	-7
Al	本研究	103	55	31	-1095	-330	44	-35	-357	-14
	实验数据 [24]	107	60	28	-1076	-315	36	-23	-340	-30
	参考文献 [33]	108	59	33	-1100	-371	104	39	-421	-22
Ag	本研究	107	79	42	-962	-566	-89	-9	-444	19
	实验数据 [26, 27]	124	94	46	-843	-529	189	56	-637	83
	参考文献 [8]	161	119	58	-1012	-975	162	80	-759	53
Au	本研究	207	179	35	-1985	-1177	-373	-63	-749	63
	实验数据 [26, 27]	192	163	42	-1729	-922	-233	-13	-648	-12
	参考文献 [8]	202	174	38	-2023	-1266	-263	-63	-930	54
	参考文献 [38]	151	126	28	-1438	-875	-550	-66	-469	16

表 3：独立二阶弹性常数 a nd 三阶弹性常数（单位：吉帕）： hcp 铍和镁。对于每种晶体，第一行列出我们的结果，第二行列出实验 数据，其余各行列出采用传统方法得出的先前结果。

	$C_{11}^{(2)}$	$C_{12}^{(2)}$	$C_{13}^{(2)}$	$C_{33}^{(2)}$	$C_{44}^{(2)}$	$C_{111}^{(3)}$	$C_{112}^{(3)}$	$C_{113}^{(3)}$	$C_{123}^{(3)}$	$C_{133}^{(3)}$	$C_{144}^{(3)}$	$C_{155}^{(3)}$	$C_{222}^{(3)}$	$C_{333}^{(3)}$	$C_{344}^{(3)}$
							Be								
本研究	275	40	30	309	141	-3160	211	33	-170	52	-139	-344	-2414	-3826	-948
实验数据 [55]	294	27	14	357	162	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
参考文献 [56]	333	16	5	392	171	-5093	1187	707	-87	-838	-435	-475	-2845	-2048	-489
							Mg								
本研究	54	23	17	58	15	-702	-31	-1	-43	-101	-21	-72	-546	-619	-155
实验数据 [57]	59	26	–	62	16	-663	-178	30	-76	-86	-30	-58	-864	-726	-193
参考文献 [33]	58	24	19	62	16	-602	-190	4	-55	-107	-60	-50	-762	-657	-163
参考文献 [28]	68	28	20	70	18	-784	-241	97	-46	-116	-52	-29	-1081	-554	-154

表 4 报告了金刚石、硅、铝、银和金的四阶弹性常数计算值。据我们所知，文献中尚无这些系数的实验数据。采用本文方法得到的四阶弹性常数与采用传统方法得到的先前结果基本一致。值得指出的是，我们的方法与通过拟合能量-应变曲线得到的四阶弹性常数高度吻合。事实上，如上所述，这两种方法得到的硅的 $C_{1111}^{(4)}$ 值分别为 2586 吉帕和 2555 吉帕。因此，我们再次倾向于认为，我们的结果与先前计算结果之间的差异， [8, 10, 38, 40] 同时归因于密度泛函理论计算中技术细节的不同以及拟合过程的差异。

值得注意的是，Hiki等人[27, 59]指出：“对于闭壳层显著重叠的材料，最近邻离子之间的闭壳层排斥相互作用在决定高阶弹性常数方面占主导地位”，因此，银和金等金属的四阶弹性常数应满足以下近似关系：

$$\begin{aligned} &C_{1111}^{(4)} = 2C_{1112}^{(4)} = 2C_{1122}^{(4)} = 2C_{1155}^{(4)} = 2C_{1266}^{(4)} = 2C_{4444}^{(4)} \\ &C_{1123}^{(4)} = C_{1144}^{(4)} = C_{1255}^{(4)} = C_{1456}^{(4)} = C_{4455}^{(4)} = 0. \end{aligned} \tag{27}$$

使用表 4 中银的数值，我们得到$C_{1111}^{(4)}/C_{1112}^{(4)}$=1.9、$C_{1111}^{(4)}/C_{1122}^{(4)}$=2.0、$C_{1111}^{(4)}/C_{1155}^{(4)}$=2.2、$C_{1111}^{(4)}/C_{1266}^{(4)}$=2.2 和 $C_{1111}^{(4)}/C_{4444}^{(4)}$=2.3，即所有数值都接近 2.0，而其余四阶弹性常数则远小于 $C_{1111}^{(4)}$ ，因此可以忽略。该结果不仅印证了 Hiki等人 [27, 59], 提出的论点，也进一步验证了我们方法的正确性。

现有基于拟合能量-应变曲线或应力-应变曲线的方法，在对称性低于立方对称性的材料中使用时会变得繁琐且难以应用。相比之下，我们的方法易于应用于

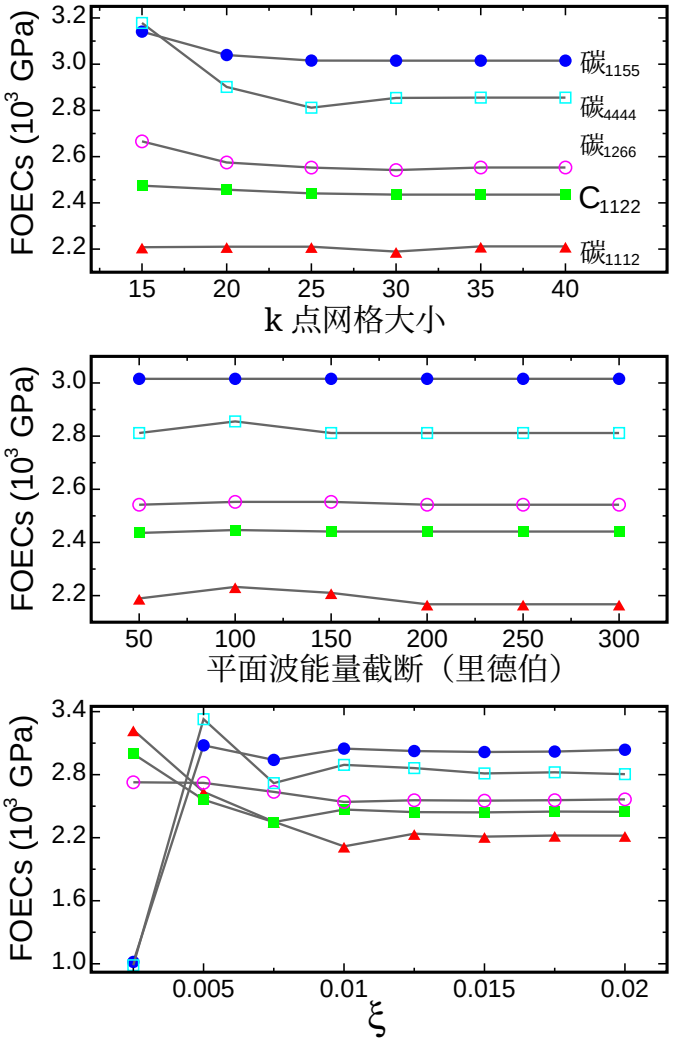


图 2：通过密度泛函理论计算得到的面心立方铝的 $C^{(4)}_{1112}$（红色实心三角形）、$C^{(4)}_{1122}$（绿色实心方形）、$C^{(4)}_{1155}$（蓝色实心圆形）、$C^{(4)}_{1266}$（洋红色空心圆形）和 $C^{(4)}_{4444}$（青色空心方形）的数值，计算时考虑了：（上图）密度逐渐增加的 k 点均匀网格（平面波能量截断固定为 150 里德伯，应变参数为 0.015）；（中图）用于表示波函数的平面波能量截断逐渐增大的情况（ 25×25×25 点网格固定为 k 个点，应变参数为 0.015）；（下图）应变参数逐渐增大的情况。最后这些计算采用了 150 里德伯的平面波能量截断，以及包含 k个点的 25×25×25 点网格。

任意对称性的材料，而且随着材料对称性的降低，计算工作量仅适度增加。为展示本文方法的潜力，我们计算了六方密堆积铍和镁的独立四阶弹性常数。计算结果见表 5。据我们所知，这两种材料的四阶弹性常数迄今既未经过测量，也未经过计算。

3.4. 潜在应用

四阶及更高阶弹性常数描述材料在大变形下的弹性响应 [8, 11, 12, 34, 35]。因此，在非线性弹性理论框架下，利用这些高阶弹性系数，可以预测材料在外部压力（或应力）作用下的应变响应和二阶弹性常数。本节将展示，二阶弹性常数、三阶弹性常数，尤其是四阶弹性常数，确实可用于此目的；四阶弹性常数还拓展了基于非线性弹性理论的数值框架的预测能力，使其适用于更大的应变和压力范围。这里展示面心立方硅和六方密堆镁的计算结果。

我们结合密度泛函理论计算和非线性弹性理论，计算零温度下硅和镁在有限压力区间内的体积 $V(p)$ 和体积模量，$B_0(p)$。具体而言，我们采用变胞优化计算 [43, 44]，并利用公式 8 中的有限差分公式，首先通过密度泛函理论计算硅和镁在压力 p下的体积，然后计算其二阶弹性常数。为了计算面心立方硅和六方密堆镁的 $B_0(p)$，我们使用公式 [39, 60, 61]

$$B_0(p) = \frac{C^{(2)}_{11}(p) + 2C^{(2)}_{12}(p) + p}{3} \tag{28}$$

and

$$B_0 = \frac{2(C^{(2)}_{11}(p) + C^{(2)}_{12}(p)) + C^{(2)}_{33}(p) + 4C^{(2)}_{13}(p) + 3p}{9}, \tag{29}$$

分别。我们还在非线性弹性理论的框架内，采用本文方法计算得到的弹性系数，计算相同的量 $V(p)$ 和 $B_0(p)$。具体而言，我们使用表 2–5 中报告的 Si 和 Mg 的 SOECs、TOECs 和 FOECs 数值。需要强调的是，这些系数是在参考态具有零温度下零静态压力的条件下得到的。随后，我们采用自洽变分方法求解方程 5 和 6，确定使参考态发生形变所需的应变，并获得材料的一种构型 $V(p)$，其压力为 p[4]。确定材料在 p 下的几何结构后，我们采用同样依赖于方程 8 中有限差分公式的方法，计算 SOECs，进而求得体积模量 $B_0(p)$。不过，在这种情况下，状态 $V(p)$ 发生形变所产生的柯西应力（以及第二类皮奥拉 - 基尔霍夫应力张量）并非直接通过 DFT 计算，而是如以下示意图所示，再次根据方程 5 和 6 推导得出：

$$\begin{aligned} V(p) \xrightarrow{\tilde{\boldsymbol{\mu}}} \tilde{\boldsymbol{F}}, \tilde{V} \xrightarrow{V(p)} \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{F} \xrightarrow{\boldsymbol{\mu}} \boldsymbol{P}(\boldsymbol{\mu}) \xrightarrow{\boldsymbol{F}} \dots \\ \dots \xrightarrow{\boldsymbol{F}} \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\mu}) = \tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\tilde{\boldsymbol{\mu}}) \xrightarrow{\tilde{\boldsymbol{F}}} \tilde{\boldsymbol{P}}(\tilde{\boldsymbol{\mu}}), \end{aligned} \tag{30}$$

其中，$\tilde{\boldsymbol{\mu}}$ 和 $\boldsymbol{F}$ 分别是拉格朗日应变和变形梯度，它们将 $V(p)$映射到其一种变形状态 V，而 $\boldsymbol{\mu}$ 和 $\boldsymbol{F}$ 则是应变和

表 4：采用本文方法得到的立方金刚石、硅、铝、银和金的独立四阶弹性常数（单位：吉帕）。我们的结果与采用基于拟合能量-应变曲线的传统方法计算的数值进行了比较。

		$C^{(4)}_{1111}$	$C^{(4)}_{1112}$	$C^{(4)}_{1122}$	$C^{(4)}_{1123}$	$C^{(4)}_{1144}$	$C^{(4)}_{1155}$	$C^{(4)}_{1255}$	$C^{(4)}_{1266}$	$C^{(4)}_{1456}$	$C^{(4)}_{4444}$	$C^{(4)}_{4455}$
C	本文工作	36057	9864	6768	-519	-1747	12628	284	9662	1236	12926	1169
	参考文献 [10]	26687	9459	6074	-425	-1385	10741	-264	8192	487	11328	528
Si	本文工作	2586	2112	1885	576	-671	833	-422	742	-46	1268	-2
	参考文献 [40]	613	2401	1275	1053	5071	4050	-2728	-514	66	-2553	-577
Al	本文工作	10102	2210	2441	-609	-68	3016	159	2553	224	2812	180
	参考文献 [8]	9916	2656	3708	-1000	-578	3554	-91	4309	148	3329	127
Ag	本研究	8346	4429	4204	333	99	3735	21	3813	-39	3638	-86
	参考文献 [8]	13694	7115	6652	-387	-154	5295	3	6718	-196	5416	-75
Au	本研究	17113	8114	8814	874	860	7462	-634	7372	-257	8258	-61
	参考文献 [8]	17951	8729	9033	416	691	7774	-752	9402	-170	8352	15
	参考文献 [38]	10094	8280	8402	1507	235	5549	-1534	8252	2	3640	-5763

Table 5：采用本文方法计算得到的 hcp 铍和镁的独立四阶弹性常数（单位：吉帕）

	$C^{(4)}_{1111}$	$C^{(4)}_{1112}$	$C^{(4)}_{1113}$	$C^{(4)}_{1122}$	$C^{(4)}_{1133}$	$C^{(4)}_{1123}$	$C^{(4)}_{1144}$	$C^{(4)}_{1155}$	$C^{(4)}_{1166}$	$C^{(4)}_{1223}$
Be	32466	-3	358	-3529	-3721	881	-1902	-1342	-2880	1770
Mg	8638	-79	-243	119	-57	-47	-69	-40	-188	266
	$C^{(4)}_{1233}$	$C^{(4)}_{1244}$	$C^{(4)}_{1255}$	$C^{(4)}_{1333}$	$C^{(4)}_{1344}$	$C^{(4)}_{1355}$	$C^{(4)}_{3333}$	$C^{(4)}_{3344}$	$C^{(4)}_{4444}$	
Be	-2113	3838	18	9934	229	1629	9986	8380	-5202	
Mg	347	353	-30	828	392	240	5684	1402	-1073	

˜将 $V(p)$映射到 V的变形梯度。得益于这种对应关系，可以利用式 6 外推 V 中由 $V(p)$形变产生的第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量˜的值；而式 5 则可用于首先计算 Cauchy应力 $\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\mu}) = \tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\tilde{\boldsymbol{\mu}})$，再计算由 $V(p)$形变产生的第二类皮奥拉-基尔霍夫应力张量，以此求得其二阶弹性常数。

对于硅和镁，这两组计算结果分别在图 3 和图 4 中进行了比较。正如预期，随着式 6 中截断阶数的提高（即纳入高阶弹性常数），基于非线性弹性理论的形式体系在更大的压力区间内所得结果与密度泛函理论计算结果相符。具体而言，对于状态方程 $V(p)$，仅考虑二阶弹性常数和三阶弹性常数便已能得到良好一致性；而对于 $B_0(p)$，则必须在式 6 中纳入四阶弹性常数，才能在整个压力区间内实现高度一致。

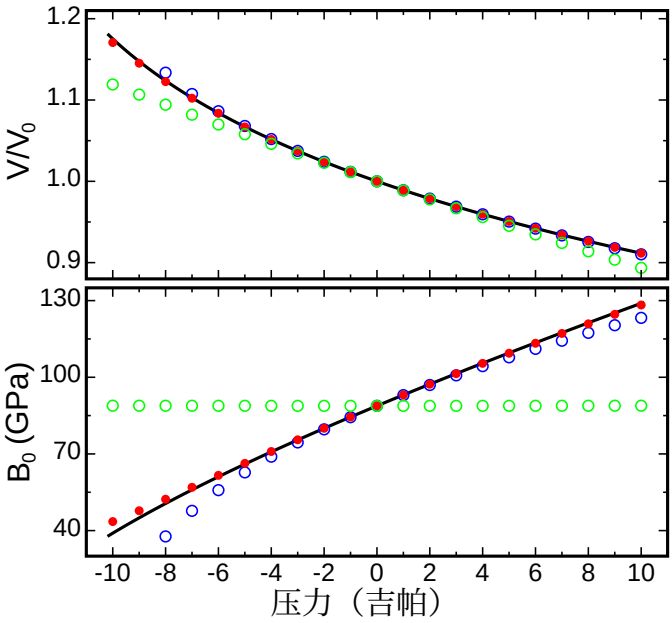


图 3：上图为相对于零压力时的晶胞体积，下图为立方晶体硅的体积模量随压力的变化。黑色实线表示密度泛函理论计算结果；圆点和圆圈表示非线性弹性理论的计算结果：绿色圆圈、蓝色圆圈和红色圆点分别表示仅考虑二阶弹性常数、二阶弹性常数与三阶弹性常数，以及考虑至四阶弹性常数为止的所有弹性常数时得到的结果。

4. 结论

我们提出了一种计算具有立方和六方对称性的晶体的二阶、三阶和四阶弹性常数的方法。该第一性原理方法基于对第二类 Piola-Kirchhoff 应力张量进行数值微分，并采用材料参考态的一组最简应变构型。具体而言，对于具有立方和六方对称性的晶体，计算直至四阶的独立弹性常数分别需要 24 个和 37 个构型

对称性，分别。尽管本文展示了该方法在具有立方和六方对称性的材料中的应用，但我们的方法具有普遍适用性，因为——

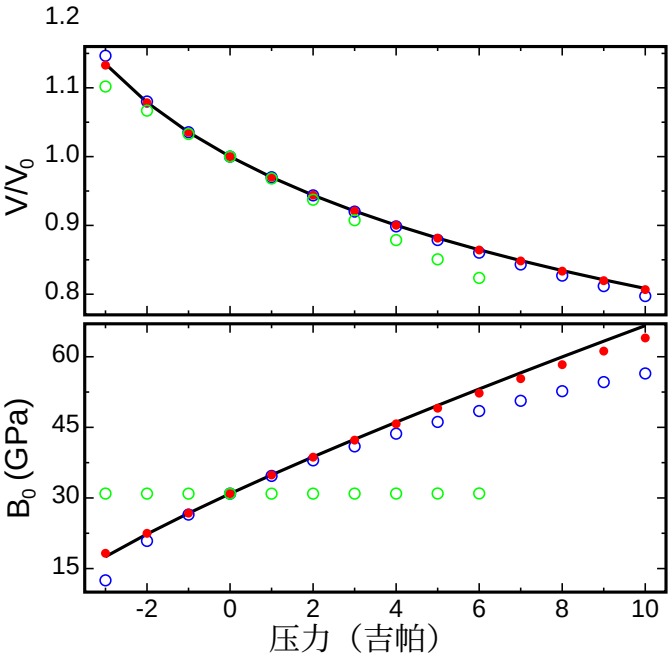


图 4：与图 3 相同，适用于 hcp 镁

无论对称性如何，任何阶数的每个弹性常数都可以通过进行若干次密度泛函理论计算来独立计算。这一重要特点使我们的方法区别于基于拟合能量-应变曲线或应力-应变曲线的传统方法。

为验证本文方法，我们分别计算了五种面心立方结构材料和两种六方密排结构材料的四阶及以下弹性常数。将我们的结果与现有实验数据及以往计算结果进行比较后发现，本文方法可靠且准确。我们还采用一种基于非线性弹性理论的形式体系，预测材料在有限压力区间内的状态方程和弹性性质。该形式体系以材料参考态下的线性与非线性弹性常数为输入参数，并且纳入的高阶弹性常数越多，其预测能力越强。本文方法有望拓展至具有任意对称性的材料的五阶及更高阶弹性常数计算。因此，本文方法有望增强上述基于非线性弹性理论的形式体系的预测能力，例如预测热弹性行为 [4]，固态相变的发生 [40]，以及理想屈服强度的数值 [40]。

5. 致谢

本研究由美国国家科学基金会（NSF）资助，项目编号为 DMR-2036176。我们感谢 CUNY 高性能计算中心，以及 PSC-CUNY 项目（编号 62651-0050 和 63913-0051）的支持。

参考文献

[1] J. Clayton，《晶体非线性力学》，施普林格，Dordrecht，2011年。 [2] M. de Jong, W. Chen, T. Angsten, A. Jain, R. Notestine, A. Gamst, M. Sluiter, C. K. Ande, S. van der Zwaag, J. J. Plata, C. Toher, S. Curtarolo, G. Ceder, K. A. Persson, M. Asta，《绘制无机晶体化合物的完整弹性性质图谱》，《科学数据》2 (2015) 150009。 [3] D. Cuffari, A. Bongiorno，简化模态格吕奈森参数的计算，《物理评论快报》124 (2020) 215501。 ¨A. Bakare, A. Bongiorno，通过计算三阶弹性常数提升第一性原理准谐近似方法的效率与适用范围，《物理评论：材料》6 (2022) 043803。 [4] Z. P. Chang, G. R. Barsch，卤化铯弹性常数的非线性压力依赖性及四阶弹性常数，《物理评论快报》19 (1967) 1381–1382。 [5] D. Gerlich, S. Hart，可加工玻璃陶瓷弹性模量的二阶压力导数，《应用物理学杂志》55 (1984) 877–879。 [6] O. H. Nielsen, R. M. Martin，半导体中的应力：对硅、锗和砷化镓的从头算计算，《物理评论B》32 (1985) 3792–3805。[7] H. Wang, M. Li，单晶二阶、三阶和四阶弹性常数的从头算计算，《物理评论B》79 (2009) 224102。 [8] Y. K. Vekilov, O. M. Krasilnikov, A. V. Lugovskoy, Y. E. Lozovik，体心立方钨的高阶弹性常数与兆巴压力效应：从头算计算，《物理评论B》94 (2016) 104114。 [9] A. V. Telichko, S. V. Erohin, G. M. Kvashnin, P. B. Sorokin, B. P. Sorokin, V. D. Blank，金刚石的三阶弹性常数：从头算计算与实验研究，《材料科学杂志》52 (2017) 3447。 [10] O. M. Krasilnikov, Y. K. Vekilov，多晶的四阶弹性模量，《物理评论B》100 (2019) 134107。 [11] S. P. Lepkowski，使用精确变形梯度张量计算高阶弹性常数的第一性原理方法，《物理评论B》102 (2020) 134116。 [12] G. A. Saunders, H. B. Senin, H. A. A. Sidek, J. Pelzl，三阶弹性常数、振动非谐性与铁铂合金的因瓦效应，《物理评论B》48 (1993) 15801–15806。[13] R. N. Thurston, K. Brugger，均匀受应力介质中的三阶弹性常数与小振幅弹性波速度，《物理评论》135 (1964) 16043。 $_{72}$J. Philip, M. A. Breazeale，硅和锗在3至$_{28}$ K之间的三阶弹性常数与格吕奈森参数，《应用物理学杂志》54 (1983) 752。 [14] J. M. Ziman，《电子与声子》，Clarendon，牛津，1960年。 [15] Y. Hiki，固体的高阶弹性常数，《材料科学年度评论》11 (1981) 51–73。 ¨D. C. Wallace，《晶体热力学》，Dover Publications，纽约，美国，1998年。 ^{300}J. Clayton, R. Kraft, R. Leavy，动态剪切和压缩作用下陶瓷多晶体非线性弹性与断裂的介观尺度建模，《国际固体与结构杂志》49 (2012) 2686。 [16] K. Brugger，晶体中弹性波的纯模，《应用物理学杂志》36 (1965) 759。 [17] M. H. Grimsditch, E. Anastassakis, M. Cardona，单轴应力对金刚石布里渊区中心光学声子的影响，《物理评论B》18 (1978) 901–904。 [18] A. S. Johal, D. J. Dunstan，重新评估若干立方半导体和金属三阶弹性常数的实验值，《物理评论B》73 (2006) 024106。 [19] J. M. Lang, Y. M. Gupta，金刚石三阶弹性常数的实验测定，《物理评论快报》106 (2011) 125502。 [20] J. F. Thomas，铝的三阶弹性常数，《物理评论》175 (1968) 955–962。

[25] J. J. Hall，硅 n型材料弹性常数中的电子效应，《物理评论》161 (1967) 756–761。[26] J. R. Neighbours, G. A. Alers，银和金的弹性常数，《物理评论》111 (1958) 707–712。[27] Y. Hiki, A. V. Granato，贵金属中的非谐性；高阶弹性常数，《物理评论》144 (1966) 411–419。[28] M. Liao, Y. Liu, S.-L. Shang, F. Zhou, N. Qu, Y. Chen, Z. Lai, Z.-K. Liu, J. Zhu，Elastic3rd：一种基于第一性原理计算三阶弹性常数的工具，《计算机物理通讯》261 (2021) 107777。[29] E. R. Naimon, T. Suzuki, A. V. Granato，镁的三阶弹性常数。II. 理论，《物理评论B》4 (1971) 4297–4305。[30] J. Zhao, J. M. Winey, Y. M. Gupta，任意对称性单晶二阶和三阶弹性常数的第一性原理计算，《物理评论B》75 (2007) 094105。[31] E. Cadelano, P. L. Palla, S. Giordano, L. Colombo，单层石墨烯的非线性弹性，《物理评论快报》102 (2009) 235502。[32] A. Hmiel, J. M. Winey, Y. M. Gupta, M. P. Desjarlais，强固体的非线性弹性响应：金刚石三阶弹性常数的第一性原理计算，《物理评论B》93 (2016) 174113。[33] T. Cao, D. Cuffari, A. Bongiorno，通过对第二类 Piola-Kirchhoff 应力张量进行数值微分来计算三阶弹性常数的第一性原理方法，《物理评论快报》121 (2018) 216001。[34] T. S. G. Krishnamurty，晶体中的四阶弹性系数，《晶体学报》16 (1963) 839。[35] P. B. Ghate，四阶弹性系数，《应用物理学杂志》35 (1964) 337。[36] J. Wang, S. Yip，有限应变下的晶体失稳，《物理评论快报》71 (1993) 4182。[37] H. Chen, N. Zarkevich, V. I. Levitas, D. D. Johnson, X. Zhang，用于预测硅在大应变和复杂加载下连续介质应力–应变关系及弹性失稳的五次弹性能，《npj 计算材料》6 (2020) 115。[38] M. Liao, Y. Liu, F. Zhou, T. Han, D. Yang, N. Qu, Z. Lai, Z.-K. Liu, J. Zhu，一种基于第一性原理计算高阶弹性常数的高效应变–应力方法，《计算机物理通讯》280 (2022) 108478。[39] D. C. Wallace，受应力材料的热弹性及各种弹性常数的比较，《物理评论》162 (1967) 776–789。[40] H. Chen, N. A. Zarkevich, V. I. Levitas, D. D. Johnson, X. Zhang，用于预测硅在大应变和复杂加载下连续介质应力–应变关系及弹性失稳的五次弹性能，《npj 计算材料》6 (2020) 115。[41] X. Markenscoff，三方和六方对称类别的独立四阶弹性系数，《应用物理学杂志》50 (1979) 1325–1327。[42] A. Pandit, A. Bongiorno，一款可从第一性原理计算至四阶弹性常数的软件包，(https://github.com/abongiox/xPK2x)。[43] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch，Quantum Espresso：一个用于材料量子模拟的模块化开源软件项目，《物理学杂志：凝聚态》21 (39) (2009) 395502。[44] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. K¨u¸c¨ukbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Ponc´e, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thon- hauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni，《采用 Quantum ESPRESSO 进行材料建模的高级功能》，《物理学杂志：凝聚态》29（2017年）465901。[45] J. P. Perdew, A. Zunger，《多电子系统密度泛函近似的自相互作用修正》，《物理评论B》23（1981年）5048–5079。[46] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof，《简明的广义梯度近似》，《物理评论快报》77（1996年）3865–3868。[47] N. Troullier, J. L. Martins，《用于平面波计算的高效赝势》，《物理评论B》43（1991年）1993–2006。[48] M. Fuchs, M. Scheffler，《采用密度泛函理论对多原子系统进行电子结构计算的第一性原理赝势》，《计算物理通讯》119（1999年）67–98。[49] M. E. Straumanis, P. Boregeaud, W. J. James，《通过晶格常数和密度法研究无位错硅的晶格完整性》，《应用物理学杂志》32（61）1382。[50] J. Donohue，《元素的结构》，Wiley，纽约，1974年。[51] M. E. Straumanis, C. L. Woodard，《低温下铝、银和钼的晶格参数及热膨胀系数：与膨胀测量数据的比较*》，《晶体学报 A》27（1971年）549。[52] Y. Akahama, H. Kawamura, A. K. Singh，《银和金在高达 150 吉帕压力下体积压缩的比较》，《应用物理学杂志》95（2004年）4767。[53] K. Mackay, N. Hill，《高纯度铍的晶格参数和硬度测量》，《核材料杂志》8（2）（1963年）263–264。[54] D. Errandonea, Y. Meng, D. H¨ausermann, T. Uchida，《利用同步辐射 X 射线衍射研究镁的相变和状态方程》，《物理学杂志：凝聚态》15（8）（2003年）1277。[55] A. Migliori, H. Ledbetter, D. J. Thoma, T. W. Darling，《铍的单晶和多晶弹性常数》，《应用物理学杂志》95（5）（2004年）2436–2440。[56] M. de Jong, I. Winter, D. C. Chrzan, M. Asta，《根据二阶和三阶弹性常数研究金属的理想强度和延展性》，《物理评论B》96（2017年）014105。[57] E. R. Naimon，《镁的三阶弹性常数：I. 实验》，《物理评论B》4（1971年）4291–4296。[58] D. Gerlich，《金刚石结构材料的四阶弹性模量》，《应用物理学杂志》77（1995年）4373。[59] Y. Hiki, J. F. Thomas, A. V. Granato，《贵金属的非谐性：若干热学性质》，《物理评论》153（1967年）764–771。[60] M. Jafari, N. Zarifi, M. Nobakhti, A. Jahandoost, M. Lame，《钛的体积模量及体心立方和六方密排结构声子色散的赝势计算》，《物理学会会刊》83（2011年）065603。[61] J.-N. Yuan, Y. Cheng, X.-Q. Zhang, X.-R. Chen, L.-C. Cai，《压力下六方层状晶体二硫化钼电子和弹性性质的第一性原理研究》，《Zeitschrift für Naturforschung A》70（2015年）529。