

# 使用 VASP 的个人经验手册

侯柱锋

厦门大学物理系 2004 届博士

E-mail: [zhufhou@yahoo.com](mailto:zhufhou@yahoo.com)

2004/06/22

本手册纯属个人使用 VASP 后的心得和经验总结，版权属于本手册的作者及厦门大学物理系计算物理实验室（Group leader: 朱梓忠教授）。未经许可，不准在网上传阅。文中提到的一些小程序，可以提供使用。在参考的过程，如遇到不清楚或含糊的地方，可以参考 VASP 的英文 manual 或 email 给我。如认为本手册某些地方需要更正或修改的，请 email 给我。当在使用 VASP 的过程中遇到问题，也可以 email 给我，大家一起学习 VASP 的使用，挖掘和掌握 VASP 强大的功能。本手册参考了 VASP 的英文 manual、G.Kresse 的报告以及从 internet 网上收集的资料。

本手册大致有以下几个内容：

- 一、程序的编译
- 二、VASP 的主要输入文件
- 三、VASP 的主要输出文件
- 四、参数设置与选择的技巧
- 五、材料基态性质的计算方法和步骤
- 六、材料磁性性质的计算
- 七、表面体系的计算
- 八、tools 中小程序的说明
- 九、半导体中的缺陷和杂质问题（暂未完成）
- 十、如何进行分子动力学模拟（暂未完成）
- 十一、强关联体系的计算(LDA+U 或 GGA+U)（暂未完成）

## 一、程序的编译

**声明：**本实验室（厦门大学物理系计算物理实验室，Group leader: 朱梓忠教授）购买的是 VASP4.4.5 版本，所属本实验室的成员以及经过朱梓忠教授同意使用的合作者必须遵守该软件的使用协议，注意 VASP 软件的版权问题，严禁私下发布或传播本实验室购买的 VASP 源代码和赝势库以及编译 VASP 得到的可执行代码。

下面以编译 VASP4.4.5 版本为例，编译更新的版本 VASP4.5.5、VASP4.6 和 VASP5.0（即将发布）的步骤与此相同。

## 1、所需文件和程序

VASP 源代码：vasp.4.4.5.tar.gz 和 vasp.4.lib.tar.gz

数学库：LAPACK 和 BLAS (<http://www.netlib.org/>),

或 mkl（配合 intel 的 fortran 编译器用），

或 ATLAS (<http://math-atlas.sourceforge.net/>)

或 Lib GOTO (<http://www.cs.utexas.edu/users/flame/goto/>)

Fortran 编译器：PGI fortran 至少 4.0 以上版本(<http://www.pgroup.com/>),

或 Intel 的 ifc (8.0 以上版本是 ifort, <http://www.intel.com/software/products/compilers/flin/>), 前者可以从网站上下载到 15 天的试用版本，后者可以从网站下载到免费的版本。或者在国内的个人 ftp 服务器上搜索它们的破解版本。

本实验室的都有这些软件的备份。

## 2、下面采用 PGI fortran 编译器 pgf90、ATLAS 数学库对 VASP4.4.5 进行编译

这里假定已经安装好了 fortran 编译器，所有文件都放在/home/houzf/VASP\_SRC 目录下，机器的操作系统是 Linux: Redhat9.0。

a) 从 <http://math-atlas.sourceforge.net/>下载 atlas3.6.0\_Linux\_P4SSE2.tar.gz，并用如下命令解压：tar xzvf atlas3.6.0\_Linux\_P4SSE2.tar.gz

解压后得到一个目录 Linux\_P4SSE2，在此目录下有个 lib 子目录，该 lib 子目录中的文件为 libatlas.a, libcbblas.a, libf77blas.a, liblapack.a, 这些就是编译 vasp 时所需要的数学库文件之一。

b) 用如下命令解压 vasp.4.4.5.tar.gz 和 vasp.4.lib.tar.gz:

```
tar xzvf vasp.4.4.5.tar.gz
```

```
tar xzvf vasp.4.lib.tar.gz
```

解压后分别得到目录 vasp.4.4 和 vasp.4.lib，目录 vasp.4.4 中文件是 vasp 的主要源代码，vasp.4.lib 是编译 vasp 时需要的一些特定的数学库程序，在这两个目录中都有编译时所用的 makefile 文件，针对机器和 fortran 编译器，选择相应的 makefile。

c) 进入 vasp.4.lib 目录，选择 makefile.linux\_pg，并把它拷贝成 makefile，然后键入 make 命令开始编译。整个命令如下：

```
cd vasp.4.lib
```

```
cp makefile.linux_pg makefile
```

```
make
```

编译成功后，得到 libdmy.a 文件。

d) 退出 vasp.4.lib 目录，进入 vasp.4.4 目录，选择 makefile.linux\_pg，并把它拷贝成 makefile，编辑 makefile 文件，通过修改 LIB 变量的赋值而采用基于 ATLAS 的数学库文件，修改的地

方和方法是：

在第 87 和 88 行前加上#，把这两行注释掉，然后去掉第 91,92 和 93 行前的#。

修改前和后的内容为分别为：

```
LIB      = -L../vasp.4.lib -ldmy ../vasp.4.lib/linpack_double.o \
          ../vasp.4.lib/lapack_double.o -L/usr/local/lib /usr/local/lib/libblas.a
#
# the following lines should allow you to link to atlas based blas
#LIB      = -L../vasp.4.lib -ldmy ../vasp.4.lib/linpack_double.o \
#          ../vasp.4.lib/lapack_double.o -L/usr/local/lib \
#          -L$(HOME)/archives/BLAS_OPT/ATLAS/lib/Linux_ATHLONTB/ -lf77blas -latlas
#LIB      = -L../vasp.4.lib -ldmy ../vasp.4.lib/linpack_double.o \
#          ../vasp.4.lib/lapack_double.o -L/usr/local/lib /usr/local/lib/libblas.a
#
# the following lines should allow you to link to atlas based blas
LIB      = -L../vasp.4.lib -ldmy ../vasp.4.lib/linpack_double.o \
          ../vasp.4.lib/lapack_double.o -L/usr/local/lib \
          -L../Linux_P4SSE2/lib/ -lf77blas -latlas
```

修改后保存 makefile 文件，键入 make 命令开始编译 vasp。整个命令为：

```
cd ..
cd vasp.4.4
cp makefile.linux_pg makefile
编辑修改 makefile 文件
make
```

编译成功后，就可以得到 VASP 的可执行文件 vasp。

e) 以 root 帐号登录机器，把成功编译 VASP 后得到的 vasp 放到/bin 目录下，则任何一个普通用户都可以使用 vasp。此时 vasp 可以当成一个 linux 的命令来使用了，不再需要把 vasp 拷贝到当前的计算目录下。

## 二、VASP 的主要输入文件

VASP 的主要输入文件有 INCAR, POTCAR, POSCAR 和 KPOINTS。INCAR 文件控制了 vasp 进行何种性质的计算，POTCAR 文件包含了体系中各类元素的赝势，POSCAR 文件描述了所计算的体系的晶胞参数（包括基矢或平移矢量，晶格常数，原子位置等信息），KPOINTS 描述了不可约布里渊区中 k 点取样，即 k 点设置。

### 1、INCAR 文件

此文件控制 vasp 进行何种性质的计算，以及设置了计算方法中一些重要的参数。其中的关

关键词可以分为如下几类：

对所计算的体系进行注释：SYSTEM

定义如何输入或构造初始的电荷密度和波函数：ISTART, ICHARG, INIWAV

定义价电子部分的如何弛豫：

平面波切断动能和缀加电荷时的切断值：ENCUT, ENAUG

电子部分优化的方法：ALGO, IALGO, LDIAG

电荷密度混合的方法：IMIX, AMIX, AMIN, BMIX, AMIX\_MAG, BMIX\_MAG, WC, INIMIX, MIXPRE, MAXMIX

自洽迭代步数和收敛标准：NELM, NELMIN, NELMDL, EDIFF

定义离子芯部分的如何弛豫：

离子如何移动以及步长和步数：IBRION, NFREE, POTIM, NSW

分子动力学相关参数：SMASS, TEBEG, TEEND, POMASS, NBLOCK, KBLOCK, PSTRESS

离子弛豫收敛标准:EDIFFG

定义态密度积分的方法和参数：

smearing 方法和参数：ISMear, SIGMA

计算态密度时能量范围和点数:EMIN, EMAX, NEDOS

计算分波态密度的参数：RWIGS, LORBIT

其他：

计算精度控制:PREC

磁性计算:ISPIN, MAGMOM, NUPDOWN

交换关联函数:GGA, VOSKOWN

计算 ELF 和总的局域势:LELF, LVTOT

结构优化参数:ISIF

一般要设置的关键词：SYSTEM, ENCUT, ISTART, ICHARG, PREC, ISMEAR, SIGMA。针对计算不同的性质，再另外增加相应的关键词。

例子：

**General:**

**SYSTEM = fcc Si** !自洽计算 fcc 结构的 Si

**ISTART = 0** !开始新的计算

**ICHARG = 2** !从原子的电荷密度重叠构造初始电荷密度

**ENCUT = 240** !平面波切断动能

**ISMear = 0; SIGMA = 0.1** !采用 Gaussian smearing 方法，展宽为 0.1eV

**PREC = Accurate** !计算精度

## 2. POTCAR 文件

赝势文件，最重要的输入文件之一。赝势库中赝势文件可以进行如下分类：

根据方法不同有 Ultra-soft 赝势(USPP)和投影缀加波的赝势(PAW)

根据交换关联函数的不同有 LDA 和 GGA(又可以再分为 PW91 和 PBE)

根据处理了半芯态有 A, A\_sv 和 A\_pv 的不同

根据 ENMAX 的大小有 A, A\_s 和 A\_h 的不同

如何准备？

如果你拿到的赝势文件的格式用相应的命令把各元素的赝势合并到一个文件 POTCAR 中：

a) 是以 Z 为扩展名的文件，用命令：`zcat POTCAR.Z >>aa`

b) 是解压后的文件 POTCAR，用命令：`cat POTCAR >>aa`

(当有多类原子时，按 POSCAR 文件各类原子的顺序，依次使用上面的命令，把相应原子的 POTCAR.Z 合并到 aa 文件中)

c) 然后把 aa 文件移到要计算的目录中(`mv aa 计算的目录/POTCAR`).

**注释：**在处理磁性材料，所计算的体系含有碱金属、碱土金属、周期表左边的 3d 过渡元素、镧系和锕系元素时，强烈推荐用 PAW 势，计算精度有提高。在采用超越赝势(USPP)时，使用 PW91 的 GGA 时，强烈要求把 VOSKOWN = 1 给选上。在采用 PAW 势时，一般推荐用 LDA 和 PBE 的。

下面给出 PAW 对不同元素，采用何种类型的 PAW 以及 ENCUT 值至少要取多少，所列的表格，供选择赝势时作为参考（下面几个表格中，红色表示是一般情况下首选用这种类型的 PAW 势，表格中数字表示的是切断动能值）：

<b>B_h</b> 700	<b>C_h</b> 700	<b>N_h</b> 700	<b>O_h</b> 700	<b>F_h</b> 700
<b>B</b> 318	<b>C</b> 400	<b>N</b> 400	<b>O</b> 400	<b>F</b> 400
<b>B_s</b> 250	<b>C_s</b> 273	<b>N_s</b> 250	<b>O_s</b> 250	<b>F_s</b> 250
<b>Al</b> 240	<b>Si</b> 245	<b>P</b> 270	<b>S</b> 280	<b>Cl</b> 280
<b>Al_h</b> 295	<b>Si_h</b> 380	<b>P_h</b> 390	<b>S_h</b> 402	<b>Cl_h</b> 409
<b>Ga</b> 134	<b>Ge</b> 173	<b>As</b> 208	<b>Se</b> 211	<b>Br</b> 216
<b>Ga_d</b> 282	<b>Ge_d</b> 287			
<b>Ga_h</b> 404	<b>Ge_h</b> 410			
<b>In</b> 95	<b>Sn</b> 103	<b>Sb</b> 172	<b>Te</b> 174	<b>I</b> 175
<b>In_d</b> 239	<b>Sn_d</b> 241			
<b>Tl</b> 95	<b>Pb</b> 98	<b>Bi</b> 105		

<b>Tl_d</b> 239	<b>Pb_d</b> 237	<b>Bi_d</b> 242		
-----------------	-----------------	-----------------	--	--

注释：X\_d 表示的是，d 电子作为半芯态来处理的。为了得到较高的计算精度，一般推荐采用 X\_d 的赝势。X\_h 表示该势比较硬，也是切断动能要用的很大，它们一般是用含有这类原子的氧化物的计算中，为了提高计算的精度。其中 Si\_h 一般用在含 Si 的沸石材料中。

<b>H</b> 250	
<b>H_h</b> 700	
<b>Li</b> 140	<b>Be</b> 300
<b>Li_sv</b> 271	<b>Be_sv</b> 308
<b>Na</b> 81	<b>Mg</b> 210
<b>Na_pv</b> 300	<b>Mg_pv</b> 265
<b>Na_sv</b> 700	
<b>K_pv</b> 150	<b>Ca_pv</b> 150
<b>K_sv</b> 259	<b>Ca_sv</b> 290
<b>Rb_pv</b> 121	<b>Sr_sv</b> 226
<b>Rb_sv</b> 220	
<b>Cs_sv</b> 220	<b>Ba_sv</b> 187

注释：这些元素一般很难赝化的，特别是与电负性很强的元素（比如 F）结合时，计算的误差都比较大。X\_sv 表示把 s 电子作为半芯态处理，X\_pv 考虑把 p 电子作为半芯态来处理。

	<b>Ti</b> 178	<b>V</b> 192	<b>Cr</b> 227	<b>Mn</b> 269
<b>Sc_sv</b> 222	<b>Ti_pv</b> 222	<b>V_pv</b> 263	<b>Cr_pv</b> 265	<b>Mn_pv</b> 269
			<b>Mo</b> 224	<b>Tc</b> 228
<b>Y_sv</b> 211	<b>Zr_sv</b> 229	<b>Nb_pv</b> 207	<b>Mo_pv</b> 224	<b>Tc_pv</b> 228
	<b>Hf</b> 220	<b>Ta</b> 223	<b>W</b> 223	<b>Re</b> 226
	<b>Hf_pv</b> 220	<b>Ta_pv</b> 223	<b>W_pv</b> 223	<b>Re_pv</b> 226
<b>Fe</b> 267	<b>Co</b> 267	<b>Ni</b> 269	<b>Cu</b> 273	<b>Zn</b> 276
<b>Fe_pv</b> 293		<b>Ni_pv</b> 367	<b>Cu_pv</b> 368	
<b>Ru</b> 213	<b>Rh</b> 228	<b>Pd</b> 250	<b>Ag</b> 249	<b>Cd</b> 274
<b>Ru_pv</b> 230	<b>Rh_pv</b> 271	<b>Pd_pv</b> 350		
<b>Os</b> 228	<b>Ir</b> 210	<b>Pt</b> 230	<b>Au</b> 229	<b>Hg</b>
<b>Os_pv</b> 228				233

注释：选择使用 X\_pv、X\_sv 还是 X 的赝势，一个与你要得到的计算精度有关，另外对这些元素在选择要注意些：

3d 元素，一般选用 X\_pv，但是 X 的赝势也是能给出比较合理的结果。

4d 元素，是最有问题的，强烈推荐用 X\_sv 和 X\_pv 的赝势。

5d 元素，由于 5p 电子局域化很强，从 Hf 元素开始，可以选用 X 的赝势，推荐选用不同的赝势，进行 test 一下，然后选用合适的赝势。

<b>Ce 300</b>	<b>Pr 252</b>	<b>Nd 253</b>	<b>Pm 258</b>	<b>Sm 225</b>	<b>Eu 249</b>	<b>Gd 256</b>
				<b>Tm 257</b>	<b>Yb 291</b>	<b>Lu 255</b>
<b>La 219</b>	<b>Ac 169</b>	<b>Th 247</b>	<b>Pa 252</b>	<b>U 252</b>	<b>Np 254</b>	<b>Pu 254</b>
<b>La_s 136</b>	<b>Ac_s 119</b>	<b>Th_s 169</b>	<b>Pa_s 193</b>	<b>U_s 209</b>	<b>Np_s 210</b>	<b>Pu_s 211</b>

注释：如果 f 电子是 itinerant（巡回的），则可以处理含这些元素的体系。如果 f 电子是局域性很强的（也就是强关联效应），计算出现的问题与一些过渡金属氧化物（比如 NiO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 FeO 等）时的一样。

### 3. POSCAR

描述所计算体系的晶胞参数,原子个数及晶胞中原子的位置，以及分子动力学计算时离子的初始速度(不常用)。

例子:

```

Si-fcc                                !注释行，简短描述体系
5.43                                  !基矢的缩放系数,可认为是晶格常数
0.00  0.50  0.50                    !基矢除以缩放系数后的，与上一行的值一起描述基矢
0.50  0.00  0.50
0.50  0.50  0.00
2                                      !原子个数
Direct                                !表示原子的坐标是相对于基矢给出的.
0.00  0.00  0.00                    !原子的位置
0.25  0.25  0.25

```

当第七行是 C 字母开头的，则表示下面的坐标是以卡笛尔坐标系来给出给原子的绝对坐标（被除以了第二行的缩放系数后的坐标值）。比如上面的例子也可以采用下面的方式：

```

Si-fcc                                !注释行，简短描述体系
5.43                                  !基矢的缩放系数,可认为是晶格常数
0.00  0.50  0.50                    !基矢除以缩放系数后的，与上一行的值一起描述基矢
0.50  0.00  0.50
0.50  0.50  0.00
2                                      !原子个数

```

Carti				!表示原子的坐标是以卡笛尔坐标系给出的坐标.
0.00	0.00	0.00		!原子的位置
0.25	0.25	0.25		

#### 4. KPOINTS

设置布里渊区  $k$  点网格取样大小或能带结构计算时沿高对称方向的  $k$  点:

a) 手动输入即自定义各个  $k$  点的坐标和权重: 推荐只在能带计算时用, 其他的情况下不采用这种方法。在后面的能带结构计算会详细介绍如何准备手动输入的  $k$  点。

例子:

k-points along high symmetry lines				!注释行, 无特别的意义
11				!沿 G-X 特殊点之间 11 个 $k$ 点
Reciprocal				!各 $k$ 点相对于倒格子基矢来写的
0.00	0.00	0.00	1.00	!k 点的坐标和相应的权重
0.05	0.00	0.05	1.00	
.....				
0.50	0.00	0.50	1.00	

b) Line-mode: 在计算能带时用(4.6 以上版本才支持), 不推荐用

例子:

k-points along high symmetry lines				!注释行, 无特别的意义
10				!沿 G-X 特殊点之间产生 10 个 $k$ 点
Line-mode				!程序自动产生特殊 $k$ 点间的 $k$ 点
Reciprocal				!各 $k$ 点相对于倒格子基矢来写的
0.00	0.00	0.00		!Gamma
0.50	0.00	0.50		!X

提示: 如果  $k$  点是相对于卡笛尔直角坐标系, 则第四行改为 Cartesian(以字母 c 开头的任何词都可以)

c) 程序自动产生  $k$  点: 最常用的, 定义网格取样大小

例子:

Automatic generation				!注释行
0				!自动产生 $k$ 点, 这一行必须设为 0
Monhkorst-Pack				!Monhkorst-Pack 方法产生 $k$ 点
9	9	9		!在各个基矢方向上分割各基矢的点数
0.0	0.0	0.0		!是否移动网格点以及移动多少(这里不移动)

提示: 一般各基矢方向上的分割数为奇数, 使得产生的  $k$  点是以 Gamma 点为中心的。根据基矢的长短来设置合适的分割数。

针对六角晶系: 采用 Gamma centered 网格

例子:

Automatic generation				!注释行
0				!自动产生 $k$ 点, 这一行必须设为 0
Gamma				!明确定义以 Gamma 点为中心, 根据 M-P 方法产生 $k$ 点
9	9	7		



0.0 0.0 0.0

### 三、VASP 的主要输出文件

VASP 的输出文件主要有 OUTCAR, CHG, CHGCAR, WAVECAR, DOSCAR, EIGENVAL, OSZICAR, CONTCAR, PCDAT, IBZKPT, XDATCAR。

#### 1、OUTCAR

OUTCAR 文件包含了 vasp 计算后得到的绝大部分结果，每步迭代的详细情况。下面介绍如何从 OUTCAR 取出一些有用的信息：

a) 查看所计算体系的体积，使用下面的命令

```
grep 'volume' OUTCAR
```

得到的结果如下

```
volume/ion in A,a.u.           =      32.92      222.17
volume of cell :      65.84
```

第一行给出体系的体积分别以  $\text{\AA}^3/\text{atom}$ ,  $\text{a.u.}^3/\text{atom}$  为单位给出的。

第二行给出体系的体积是以  $\text{\AA}^3/\text{unit cell}$  为单位给出的。

b) 查看所计算体系的总能，使用下面的命令

当 ISMEAR = -5 时，Free energy TOTEN 是与 energy without entropy 是相等，则用

```
grep 'TOTEN' OUTCAR
```

得到结果如下

```
free energy TOTEN =      -7.910804 eV
```

当 ISMEAR 等于其他的值时，Free energy TOTEN 是与 energy without entropy 是不相等，则用

```
grep 'entropy=' OUTCAR
```

得到结果如下

```
energy without entropy=      -7.910804  energy(sigma->0) =      -7.910804
```

在计算体系的结合能时，体系的总能取为 energy without entropy 后面的值。

（如何计算体系的结合能，在后面会详细介绍）

c) 查看所计算体系的费米能级，使用下面的命令

```
grep 'Fermi' OUTCAR |tail -1
```

得到的结果为

```
BZINTS: Fermi energy:  6.171330; 20.000000 electrons
```

上一行中第一个数就是体系的费米能级，第二个数就是体系的总价电子数。

注释：对半导体的体系，VASP 取价带顶作为费米能级。对呈现金属性的体系，费米能级就是该体系的真实（具有物理意义的）费米能级。

d) 查看所计算体系的倒格子基矢

在采用 vi 对 OUTCAR 编辑时，用下面的命令来查找

`g/reciprocal lattice vectors` 或 `g/recv`

e) 查看所计算体系中原子的受力情况

在采用 vi 对 OUTCAR 编辑时，用下面的命令来查找

`g/TOTAL-FORCE`

原子所受的力的单位是 eV/angstrom。

## 2、CHG 和 CHGCAR

这两个都是给出了体系的电荷密度文件，它们的内容是相同的，前者给出的数据的精度要比后者的精度略低一些。下面是 CHGCAR 文件的例子：

`Au-Zn_zig`

`1.0000000000000000`

`15.000000 0.000000 0.000000`

`0.000000 15.000000 0.000000`

`0.000000 0.000000 6.600000`

`1 1`

`Direct`

`0.000000 0.000000 0.000000`

`0.000000 0.000079 0.500000`

`160 160 72`

`0.18441120499E+05 0.17909524567E+05 0.16406959292E+05 0.14179806898E+05 0.11554638997E+05`

`0.88581841033E+04 0.63620171557E+04 0.42583169365E+04 0.26537018923E+04 0.15676950926E+04`

`.....`

此文件的头 9 行给出的体系的晶格参数，与 POSCAR 中的内容基本相同，在 11 行中三个整数分别是 NGX, NGY, NGZ 的值，它们表示在三个基矢方向上，对所计算的原胞进行分割，得到  $NGX * NGY * NGZ$  个点，所计算原胞中的电荷密度用一个三维矩阵  $A(NGX, NGY, NGZ)$  来存贮。

这两个文件在每步迭代过程中都会被更新（除了在 INCAR 文件中有设置 ICHGAR=11 或 12 外）。经过迭代后得到的自洽的 CHG 和 CHGCAR 可以用来画图分析面电荷密度分布（如何做，在后面会详细介绍）。在后面步骤中能带结构和态密度时，所读入的电荷密度文件 CHG 和 CHGCAR 必须是经过迭代自洽得到的文件。

### 3、DOSCAR 和 EIGENVAL

DOSCAR 给出的所计算体系的电子态密度，EIGENVAL 给出的是所计算体系的本征值。这两个文件中的能量值，都是绝对的，而不是以费米能级作为参考零点。

### 4、其他

WAVECAR 给出的是所计算体系的电子波函数，二进制文件，不可编辑。

OSZICAR 每次迭代或离子移动情况的简单汇总。

CONTCAR 给出的离子进行驰豫时，每次移动后体系的晶格参数，与 POSCAR 的内容相同。在对体系进行驰豫或分子动力学计算时，最后得到的 CONTCAR 可以直接拷贝成 POSCAR，进行后面的计算。

PCDAT 和 XDATCAR 给出了有关分子动力学模拟中的一些结果，比如 pair correlation 函数。

IBZKPT 给出的是不可约布里渊区 k 点的坐标。

## 四、 参数设置与选择的技巧

下面对一些主要的关键词的设置进行说明。

### 1、ENCUT

平面波的切断动能。采用默认值还是手动的输入。推荐的做法是采用后者，在任何性质的计算之前，进行 ENCUT 收敛情况的计算，由此来确定一个合适的切断动能值，然后手动地设置。下面以金刚石结构 Si 并采用 USPP、LDA 为例，进行说明：

其 POSCAR 文件为：

```
Si-Diamond
5.430
0.0 0.5 0.5
0.5 0.0 0.5
0.5 0.5 0.0
2
Direct
0.0 0.0 0.0
0.25 0.25 0.25
```

其 KPOINTS 文件：

```
Automatic generation
0
Monhkorst-Pack
9 9 9
0.0 0.0 0.0
```

用来确定 ENCUT 的脚本程序为 run\_ecut，其内容为：

```
#!/bin/sh
rm WAVECAR
for i in 150 200 250 300 350 400
do
cat > INCAR <<!
SYSTEM = Si-Diamond
ENCUT = $i
ISTART = 0 ; ICHARG = 2
ISMEAR = -5
PREC = Accurate
!
echo "ENCUT = $i eV" ; time vasp
E=`grep "TOTEN" OUTCAR | tail -1 | awk '{printf "%12.6f\n", $5 }`
echo $i $E >>comment
done
```

计算完成后得到 comment 文件，它列出了在每个 ENCUT 时计算得到相应的总能。内容如下：

```
150 -11.900655
200 -11.938864
250 -11.944599
300 -11.945248
350 -11.945503
400 -11.945622
```

总能变化在 0.001eV 左右就足够了。在这个例子中，因此，选择 ENCUT = 250 eV。

注意循环的第一个值，一般取 POTCAR 中 ENMAX（如果有多个 ENMAX，则用其中最大的一个），循环的间隔一般取为 50 eV。

另外在对体系的变体积的结构优化时，最好保证 ENCUT 是 ENMAX 的 1.3 倍，以便得到一个合理的精度。但是采用以上方法经过优化得到的 ENCUT 一般可以满足此条件。

## 2、PREC

PREC 是控制计算精度最重要的一个参数，它决定了 ENCUT、FFT 网格大小、和 ROPT 的默认值。可能的取值为 Low, Medium, High, Normal, Accurate (后两个只能在 4.5 以上版本中才起作用)。在一般的计算时推荐：4.5 版本中用 Normal，4.4 版本中用 Medium。当要<sup>提高</sup>力和 Stress tensor 的计算精度时，可以采用 High 或 Accurate，并手动设置 ENCUT 的值。

## 3、EDIFF 和 EDIFFG

EDIFF 是电子结构部分自洽迭代循环时，判断是否自洽了的条件，上次和当前两次迭代中总能和本征值的变化都小于 EDIFF，则电子结构部分迭代循环停止。如果 EDIFF = 0，则进行 NELM 步迭代后停止迭代。默认值为 1E-4，一般情况没有必要设置更小的值。

EDIFFG 是控制离子部分的驰豫，当离子驰豫在上步和当前步中的总能变化小于 EDIFFG，

则离子驰豫停止。其默认值为  $EDIFF*10$ 。注意的是：只有  $EDIFFG$  为负数，才是用来控制离子驰豫时，离子或原子所受的力。 $EDIFFG$  也可以 0，则表示离子驰豫 NSW 步后就停止。 $EDIFFG$  在分子动力学中也不起作用。

#### 4、ISTART 和 ICHARG

这两个关键词分别定义了如何构建初始的波函数和电荷密度、读入上一次的波函数和电荷密度。VASP 的 manual 上讲了多种情况，这里推荐的做法是：在进行能带结构、电子态密度等性质的计算时，设置  $ISTART = 1$ ,  $ICHARG = 11$ ；其他的情况，一般都设置  $ISTART = 0$ ,  $ICHARG = 2$ 。如果由于断电或其他情况，程序停止运行了，但是又想接着计算，此时在 INCAR 设置  $ISTART = 1$ ,  $ICHARG = 1$ ，其他的参数不变，文件也不用动。

#### 5、GGA 和 VOSKOWN

GGA 关键词表示交换关联函数采用广义梯度近似。当  $GGA = 91$  时，表示采用 Perdew -Wang 91 交换关联函数；当  $GGA = PE$ ，表示采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 交换关联函数（只能用在 4.5 以上版本）。GGA 的选择一定要与赝势的类型相一致，也就是说在采用 LDA 赝势时，不能定义 GGA，另外采用 PW91 的赝势，不能定义  $GGA = PE$  等等。VOSKOWN 是表示在处理交换关联函数时，采用何种内插公式。当  $VOSKOWN = 1$ ，采用 Vosko Wilk and Nusair 提出的内插公式，它一般是来处理 GGA 中关联函数的，因此在采用 PW91 的 GGA 时，应设置  $VOSKOWN = 1$ 。其他的情况下，可以不必设置 VOSKOWN，而由程序采用默认值。

#### 6、ISIF

ISIF 是一个非常有用的参数，用来控制结构参数的优化。当  $IBRION = 0$  时，其默认值为 0，其他情况下为 2。ISIF 可能的取值以及相应的意思为：

ISIF	计算离子所受的力	计算原胞的 stress tensor	离子位置驰豫	改变原胞的形状	改变原胞的体积
0	是	否	是	否	否
1	是	trace only	是	否	否
2	是	是	是	否	否
3	是	是	是	是	是
4	是	是	是	是	否
5	是	是	否	是	否
6	是	是	否	是	是
7	是	是	否	否	是

Trace only 表示仅有总压力是正确的,总压力也是在 OUTCAR 文件中这一行“external pressure = ... kB”给出的。在对原胞的体积或形状进行优化时, ENCUT 要略取的大一些(比如取为  $1.3 * \text{ENCUT}$  的默认值或者设置  $\text{PREC} = \text{High}$ )以消除 Pulay Stress 导致的误差。

## 7、ISMEAR 和 SIGMA

ISMEAR 用来确定如何或用何种方法来设置每个波函数的部分占有数  $f_{nk}$ 。在采用有限温度方法设置  $f_{nk}$  时, smearing 方法中的 smearing 宽度  $\sigma$ 。它们的默认值分别为  $\text{ISMEAR} = 1$ ,  $\text{SIGMA} = 0.2$ 。可能的取值为 -5, -4, -3, -2, -1, 0, N (N 表示正整数), 一般很少用 -2 和 -3。

$\text{ISMEAR} = -5$ , 表示采用 Blöchl 修正的四面体方法。

$\text{ISMEAR} = -4$ , 表示采用四面体方法, 但是没有 Blöchl 修正。

$\text{ISMEAR} = -1$ , 表示采用 Fermi-Dirac smearing 方法。

$\text{ISMEAR} = 0$ , 表示采用 Gaussian smearing 方法。

$\text{ISMEAR} = N$ , 表示采用 Methfessel-Paxton smearing 方法, 其中 N 是表示此方法中的阶数。

一般情况 N 取 1 和 2 就好, 而且大多数情况, N = 1 和 2 给出的结果很接近。

注意: 进行任何的静态计算或态密度计算, 且 k 点数目大于 4 时, 取  $\text{ISMEAR} = -5$ ; 当由于原胞较大而 k 点数目较少(小于 4 个)时, 取  $\text{ISMEAR} = 0$ , 并设置一个合适的 SIGMA 值。另外对半导体或绝缘体的计算(不论是静态还是结构优化), 取  $\text{ISMEAR} = -5$ ; 当体系呈现金属性时, 取  $\text{ISMEAR} = 1$  和 2, 以及设置一个合适的 SIGMA 值。在进行能带结构计算时, ISMEAR 和 SIGMA 用默认值就好。一般说来, 无论是对何种体系, 进行何种性质的计算, 采用  $\text{ISMEAR} = 0$ , 并选择一个合适的 SIGMA 值都能得到合理的结果。

当采用  $\text{ISMEAR} = 0$  或 N 时, 如何优化选择 SIGMA 的值?

以 fcc 结构 Al, 采用 LDA、USPP 为例来进行说明:

其 POSCAR 文件为

```
Al-fcc
5.430
0.0 0.5 0.5
0.5 0.0 0.5
0.5 0.5 0.0
2
Direct
0.0 0.0 0.0
0.25 0.25 0.25
```

其 KPOINTS 文件:

```
Automatic generation
0
Monhkorst-Pack
9 9 9
```

0.0 0.0 0.0

用来确定 SIGMA 的脚本程序为 run\_sigma，其内容为：

```
#!/bin/sh
rm WAVECAR
for i in 0.10 0.12 0.14 0.16 0.18 0.20 0.22 0.24 0.26 0.28 0.30
do
cat > INCAR <<!
SYSTEM = Al-fcc
ENCUT = 250
ISTART = 0 ; ICHARG = 2
ISMEAR = 0; SIGMA = $i
PREC = Accurate
!
echo "SIGMA = $i eV" ; time vasp
TS=`grep "EENTRO" OUTCAR | tail -1 | awk '{printf "%12.6f\n", $5 }'`
echo $i $TS >>comment
done
```

计算完后得到 comment 文件，其内容为：

```
0.10 -0.003426
0.12 -0.004408
0.14 -0.005645
0.16 -0.007127
0.18 -0.008833
0.20 -0.010763
0.22 -0.012928
0.24 -0.015336
0.26 -0.017988
0.28 -0.020878
0.30 -0.023999
```

选择 entropy T\*S EENTRO 值中最小的那个所对应的 SIGMA。此例子中，则选择 SIGMA = 0.1。当 ISMEAR = 1 或 2 时，也可以按这个例子来进行。另外，当 k 点数目变化后，此 SIGMA 值也会要再进行优化。

## 9、RWIGS

Wigner Seitz 半径，用在计算分波态密度以及每根能带对应的波函数按 spd 和位置投影时。

RWIGS = 1.2 1.5 ... 按 POSCAR 文件中每类原子的顺序相应地给出。尽管在 VASP 的 manual 中给出了一个总的原则：调整 RWIGS 的值，并计算后，检查在 OUTCAR 文件中，每类原子的 Wigner Seitz 球的体积之和应略接近与原胞的体积。当体系中有多种原子时，一般很难调整，通常就直接取 POTCAR 文件中以 Å 为单位的 RWIGS 值。

## 10、k 点数目或 k-mesh 大小的优化

以 fcc 结构 Al 的计算为例进行说明：

INCAR 以一般做静态计算时的情况来设置。

```
SYSTEM = Al-fcc
ENCUT = 250
ISTART = 0 ; ICHARG = 2
ISMEAR = -5
PREC = Accurate
```

这个优化的过程可以用下面的脚本程序 run\_k 来完成：

```
#!/bin/sh
rm WAVECAR
for i in 5 7 9 11 13 15
do
cat > KPOINTS <<!
Automatic generation
0
Monhkorst-Pack
$i $i $i
0.0 0.0 0.0
!
echo "k mesh = $i x $i x $i" ; time vasp
E=`grep "TOTEN" OUTCAR | tail -1 | awk '{printf "%12.6f\n", $5 }'^
KP=`grep "irreducible" OUTCAR | tail -1 | awk '{printf "%5i\n", $2 }'^
echo $i $KP $E >>comment
done
```

计算完后得到 k 点数目与能量的对应值，总能变化在 0.001eV 左右就非常足够了，然后由此来选择合适的 k 点数目。

## 五、材料基态性质的计算方法和步骤

在计算前，要明确采用的是何种赝势；平面波切断动能多大；k 点网格多小；当采用 Gaussian-,Fermi-smearing 方法或 Methfessel-Paxton smearing 方法时，SIGMA 多大；计算所选取的精度 PREC；采取何种交换关联函数。

另外，在每步计算完后，要学会文件（INCAR, KPOINTS, POSCAR, OUTCAR 以及其他的与所计算的性质相关的文件 DOSCAR, EIGENVAL）。比如静态计算完后得到自洽的电荷密度，可以建立目录 scf，然后把 INCAR, KPOINTS, POSCAR, OUTCAR, CHGCAR, CHG 保存下来，这可以采用下面的命令来完成：

```
mkdir scf
tar czvf chg.tgz CHG*
cp INCAR KPOINTS POSCAR OUTCAR chg.tgz scf/.
```



提示：由于 CHGCAR 的文件比较大，压缩后保存以减少磁盘空间。当要用到时，把 chg.tgz 解压就可以用了。

比如计算完能带结构，可以建立目录 band，然后把 INCAR, KPOINTS, POSCAR, OUTCAR, EIGENVAL, syml 文件保存下来，通过下面的命令来完成：

```
mkdir band
```

```
cp INCAR KPOINTS POSCAR OUTCAR EIGENVAL syml band/.
```

然后进入到目录 band 下面用 pbnd.x 程序来处理 EIGENVAL。

比如计算电子态密度，可以建立目录 dos，然后把 INCAR, KPOINTS, POSCAR, OUTCAR, DOSCAR 文件保存下来，通过下面的命令来完成：

```
mkdir dos
```

```
cp INCAR KPOINTS POSCAR OUTCAR DOSCAR dos/.
```

然后进入目录 dos 下面用 split\_dos 小程序来处理分割 DOSCAR。

## 1、单个原子的计算

单个原子的计算有两个目的：1) 检验赝势的好坏；2) 对称性被破坏后自旋极化情况下的原子基态能量，对结合能进行修正。

对 1) 的情况，在 VASP 的赝势库，由于 VASP 是商业化的软件，这些元素的赝势都是经过检验过。一般情况下，只要切断动能 ENCUT 足够大，以及计算单个原子的原胞的晶格常数足够大，得到的能量值应该在 1meV~10meV 之间，也就是 VASP 计算得到的单个原子的能量与原子的参考组态时的能量之差。在 VASP 所计算得到的总能都是扣去了计算原子的参考组态时得到的能量，也就是 POTCAR 中 EATOM 的值。

以计算 1 个 Al 的情况为例：

KPOINTS 的内容为：

```
Automatic
```

```
0
```

```
Gamma
```

```
1 1 1
```

```
0 0 0
```

POSCAR 的内容为：

```
atom
```

```
15.00
```

```
1.00000 .00000 .00000
```

```
.00000 1.00000 .00000
```

```
.00000 .00000 1.00000
```

```
1
```

```
Direct
```

```
0 0 0
```

INCAR 的内容为：

```

SYSTEM = Al: atom
ENCUT = 250.00 eV
NELMDL = 5           !make five delays till charge mixing
ISMEAR = 0; SIGMA=0.1 !use Gaussian smearing method

```

计算后得到查看 OUTCAR 文件中的“energy without entropy”之后的能量值。这个值一般要在 1meV~10meV 之间。

原胞的大小对所有的元素，取 15Å 是足够的，对某些元素还可以取的更小些。

对 2)的情况，还是以计算单个原子 Al 的为例进行说明：

INCAR 文件的内容为：

```

SYSTEM = Al: atom
ENCUT = 250
ISYM = 0           ! no symmetry
ISPIN = 2          ! allow for spin polarisation
VOSKOWN = 1       ! this is important, in particular for GGA
ISMEAR = 0        ! Gaussian smearing, otherwise negative occupancies
SIGMA = 0.1       ! intermid. smearing width
AMIX = 0.2        ! mixing set manually
BMIX = 0.0001
NELM = 20         ! 20 electronic steps
ICHARG = 1

```

连续计算两次，查看 OUTCAR 文件中的“energy without entropy”之后的能量值，这个值就是用来修正体材料的结合能的。

原胞的大小，与 1) 情况中的相同。上面 INCAR 中的内容从第 3 行起后面的设置，可以在计算其他原子的情况中。

## 2、结构参数（晶格常数和原子位置参数）的优化

根据要优化的晶胞参数的复杂性可以分为以下几类：

1) 简单的情况：只要优化一个参数即晶格常数  $a$ ，其步骤如下（以计算 fcc 结构 Al 的晶格常数为例进行说明）：

a) 准备好 INCAR，即定义 ENCUT，ISTART = 0，ICHARG = 2，ISMEAR = -5

```

SYSTEM = Al-fcc
ENCUT = 250
ISTART = 0; ICHARG = 2
ISMEAR = -5
PREC = Accurate

```

b) 准备好 KPOINTS，POTCAR（为 USPP, LDA）

```

Automatic generation
0
Monhkorst-Pack
9      9      9
0.0    0.0    0.0

```

c) 准备好 POSCAR 文件，以晶格常数实验值  $a_{\text{exp}}$  为基础，在  $a_{\text{exp}}$  左右计算 10 个点得到 Volume-Etotal 的数据。这个可以通过脚本程序 run\_a0 来完成

```
#!/bin/sh
rm WAVECAR
for i in 3.80 3.85 3.90 3.95 4.00 4.05 4.10 4.15 4.20 4.25 4.30
do
cat > POSCAR <<!
Al-fcc
$i
0.0 0.5 0.5
0.5 0.0 0.5
0.5 0.5 0.0
1
Direct
0.0 0.0 0.0
!
echo "a = $i angstrom "; time vasp
E=`grep "TOTEN" OUTCAR | tail -1 | awk '{printf "%12.6f\n", $5 }`
V=`grep "volume" OUTCAR | tail -1 | awk '{printf "%12.4f\n", $5 }`
echo $V $E >>EtVo.dat
done
```

得到的 EtVo.dat 文件，其内容如下：

```
13.7200 -4.094976
14.2700 -4.137590
14.8300 -4.163643
15.4100 -4.176403
16.0000 -4.176731
16.6100 -4.166067
17.2300 -4.145942
17.8700 -4.117937
18.5200 -4.083448
19.1900 -4.043300
19.8800 -3.998039
```

其中第一列数据是体积，单位为  $\text{\AA}^3$ ，第二列数据是能量，单位为 eV。

d) 采用 Rose 公式或 Birch-Murnaghan 状态方程拟合得到晶格常数。

2) 复杂的情况：含两个以上的参数，比如四角或六角晶系(a,c)，正交晶系(a,b,c)；以及含有原子位置参数需要优化，步骤为（以计算六角结构 Mg 的晶格参数为例进行说明）：

a) 以实验的晶格结构参数为基础，做好 POSCAR，先确定好 ENCUT，k-mesh 大小，SIGMA 的值，准备一个名为 INCAR.relax 的文件，其内容大致如下：

```
SYSTEM = Mg-hex
ENCUT = 250
ISTART = 0; ICHARG = 2
```

```

ISMear = 1; SIGMA = 0.2
NSW = 60; IBRION = 2
ISIF = 5
POTIM = 0.2
EDIFF = 1E-5; EDIFFG = -1E-3
PREC = Accurate

```

再准备一个名为 INCAR.static 的文件，其内容大致如下：

```

SYSTEM = Mg-hex
ENCUT = 250
ISTART = 0; ICHARG = 2
ISMear = -5
PREC = Accurate

```

其中 POSCAR 的内容如下：

```

Auto generation
0
Gamma
9      9      7
0.0  0.0  0.0

```

b) 先进行一次体积保持不变的离子弛豫的计算（通过 ISIF 来设置，此时 ISIF 可能的取值为 2, 4 或 5）

ISIF 的选择根据所要优化的结构参数的来进行选择，见上一部分对 ISIF 的说明。其中“改变原胞的形状”，也就是调整原胞中 c/a 和 b/a 的值。

c) 再把优化得到的 CONTCAR 拷贝成 POSCAR，进行一次静态的计算

d) 对 a 的值取 10 个左右的点，每个点重复上面两步，得到静态计算下的 Volume- $E_{\text{tot}}$  关系。

这三步可以通过运行脚本程序 run\_cell 来进行，其中 run\_cell 的内容如下：

```

#!/bin/sh
rm WAVECAR
for i in 2.81 2.91 3.01 3.11 3.21 3.31 3.41 3.51 3.61 3.71
do
cat > POSCAR <<!
Mg-hex
$i
0.0          -1.0      0.0
0.8660254037844  0.5      0.0
0.0          0.0      1.6230529595
2
Direct
0.6666666666666667  0.3333333333333333  0.750
0.3333333333333333  0.6666666666666667  0.250
!
cp INCAR.relax INCAR
echo "a = $i angstrom " ; time vasp
cp CONTCAR POSCAR

```

```

cp INCAR.static INCAR
echo "a = $i angstrom " ; time vasp
E=`grep "TOTEN" OUTCAR | tail -1 | awk '{printf "%12.6f\n", $5 }`
V=`grep "volume" OUTCAR | tail -1 | awk '{printf "%12.4f\n", $5 }`
echo $V $E >>EtVo.dat
done

```

在 run\_cell 运行完后，得到 EtVo.dat 文件。

e) 采用状态方程拟合得到平衡状态下的体积，体弹性模量

f) 在该体积下，重复上面 b)和 c)步，得到平衡状态下的其他晶胞参数。这一步也就是：在得到了 E (V) 曲线后，通过状态方程拟合得到平衡状态下的体积，计算出上面脚本中变量 \$i 的值，并改变 \$i 的循环值，再运行 run\_cell 计算一次，得到其他的结构参数 c 和位置 u。

另外一种对体系的结构参数进行一次性型的计算（这种方法一般是用来估计的，计算得到较合理，但是精度不高）。这通过设置 ISIF 来进行的。还是以计算六角结构 Mg 为例：

计算时的 INCAR 文件为：

```

SYSTEM = Mg-hex
ENCUT = 250
ISTART = 0; ICHARG = 2
ISMEAR = 1; SIGMA = 0.2
NSW = 60; IBRION = 2
ISIF = 3
POTIM = 0.2
EDIFF = 1E-6; EDIFFG = -1E-3
PREC = Accurate

```

注释：此时可以把 EDIFF 和 EDIFFG 的精度提高一些以得到更准确的晶格参数。

KPOINTS 与前面的相同。POSCAR 的内容为：

```

Mg-hex
3.21
0.0          -1.0      0.0
0.8660254037844  0.5      0.0
0.0          0.0      1.6230529595
2
Direct
0.6666666666666667  0.3333333333333333  0.750
0.3333333333333333  0.6666666666666667  0.250

```

最后计算完后，得到的 CONTCAR 文件就包含优化后的晶格参数。

这样也可以比较采用这两种方法得到的晶格参数究竟差多少。

### 3、结合能

VASP 计算得到的总能已经减去了在以原子参考组态计算得到的原子能量（也就是构造赝势

时，得到的总能，对应于 POTCAR 文件中的 EATOM)。要得到准确的结合能，还需减去前面单个原子计算中的第 2) 种情况计算得到的修正值。

#### 4、自洽的电荷密度

再优化得到了晶胞参数后，进行静态的计算就可以得到自洽的电荷密度，并要保存下来，在后面计算其他的性质时要用到；另外也可以根据它画出面电荷密度图，分析原子间的键合作用。步骤为（并以计算 fcc 结构 Al 为例进行说明）：

a) 准备好 INCAR，即定义 ENCUT，ISTART=0，ICHARG=2，ISMEAR=-5

```
SYSTEM = Al-fcc
ENCUT = 250
ISTART = 0; ICHARG = 2
ISMEAR = -5
PREC = Accurate
```

b) 准备好 KPOINTS 和 POTCAR

```
Automatic generation
0
Monhkorst-Pack
9    9    9
0.0  0.0  0.0
```

（这个是 KPOINTS 文件中的内容）

c) 准备好 POSCAR 文件或以优化的晶格参数作为基础，把优化得到的 CONTCAR 拷贝成 POSCAR。

```
Al-fcc
3.975
0.0  0.5  0.5
0.5  0.0  0.5
0.5  0.5  0.0
1
Direct
0.0    0.0    0.0
```

d) 提交运行：用命令 `nohup time vasp&`

e) 当计算完成后，保存 CHGCAR 和 CHG：用命令 `tar czvf chg.tgz CHG*`

f) 用命令 `cp CHGCAR rho.vasp`，并仅在 rho.vasp 文件中第一行后加入 `_P1_charge / x x x ... /`，`/ x x x .../`按 POSCAR 文件中每类原子的名称给写出。然后用 VENUS 软件打开 rho.vasp 文件，进行面电荷密度的分析。

```
Al-fcc_P1_charge / Al /
3.975000000000000
0.000000    0.500000    0.500000
0.500000    0.000000    0.500000
0.500000    0.500000    0.000000
```

```

1
Direct
0.000000 0.000000 0.000000

```

```

28 28 28
.....

```

## 5、能带结构

计算材料的能带结构即色散曲线  $E(k)$ ，步骤为（并以计算 fcc 结构 Al 的能带结构为例进行说明）：

a) 根据特殊  $k$  点的走向，选取特殊  $k$  点及特殊  $k$  点间的分割点数，准备好产生  $k$  点的输入文件 `syml`

```

6                                !特殊 k 点的个数
20 20 20 10 20                 !特殊 k 点间的分割点数
X 0.5 0.0 0.5                  !特殊 k 点的坐标,相对于倒格子矢量
G 0.0 0.0 0.0
L 0.5 0.5 0.5
W 0.5 0.25 0.75
K 0.375 0.375 0.75
G 0.0 0.0 0.0                  !下面三行,前三列是正格子基矢,后三列是倒格子基矢
0.000000000 1.987500000 1.987500000 -0.251572327 0.251572327 0.251572327
1.987500000 0.000000000 1.987500000 0.251572327 -0.251572327 0.251572327
1.987500000 1.987500000 0.000000000 0.251572327 0.251572327 -0.251572327
-20.0 15.0                      !在画能带结构时, 每个特殊 k 点所对应的竖线的能量范围
7.068339                        !费米能级

```

b) 用程序 `gk.x` 产生  $k$  点，得到 `KPOINTS` 文件

注释：程序 `gk.x` 是由 `gk.f` 文件编译后得到的目标文件，其输入文件为 `syml`，输出文件为 `KPOINTS`, `inp.kpt`。

c) 紧接着利用前面计算得到的自洽电荷密度作一次非自洽的计算

采用命令解压保存的电荷密度文件 `chg.tgz`: `tar xzvf chg.tgz`

另外设置 `ISTART=1`, `ICHARG=11`，并增加 `NBANDS` 的值，`ISMear` 采用默认值

```

SYSTEM = Al-fcc
ENCUT = 250
ISTART = 1; ICHARG = 11
#ISMear = -5
NBANDS = 12
PREC = Accurate

```

计算完后得到本征值文件 `EIGENVAL`。

注意：对于 4.4 系列版本，在计算能带结构时设置 `NBANDS` 的值应该与计算自洽的电荷密度时设置的 `NBANDS` 一致。对 4.5 以上版本，可以不一致。

d) 从自洽电荷密度计算得到的 `OUTCAR` 文件中找到倒格子矢量和费米能级，并粘贴到 `syml`

文件中，然后用程序 `pbnd.x` 把 EIGENVAL 转换为 `bnd.dat`（本征值，并以费米能级为参考零点）和 `highk.dat`（用来画竖线），然后用软件 `origin` 画图。

注释：程序 `pbndf.x` 是通过编译 `pbnd.f` 得到的可执行文件，其输入文件为 EIGENVAL 和 `syml`，输出文件为 BANDS、`bnd.dat` 和 `highk.dat`。`pbnd.f` 可以处理自旋极化情况下计算得到的 EIGENVAL，不再输出 `bnd.dat` 而是 `upbnd.dat` 和 `dnbnd.dat` 这两个文件，分别对自旋向上和向下的能带。

提示：在计算能带结构时，采用 `ISMear = 0` 或 `1` 对结果的影响非常小，可以认为是一样的。但是不能采用 `ISMear = -5` 或 `-4`。

## 6、电子态密度

计算材料的电子态密度可以包括总态密度和分波态密度，步骤为（以计算 fcc 结构 Al 的态密度为例子进行说明）：

a) 准备好 KPOINTS 文件，增加 k 点网格

Automatic generation

0

Mohkorst-Pack

19 19 19

0.0 0.0 0.0

b) 从 POTCAR 文件中找到各类原子的 RWIGS（vi 编辑 POTCAR，并用命令 `g/ RWIGS`）

c) 准备好 INCAR 文件（设置 `ISTART=1`, `ICHARG=11`, `ISMear=-5` 以及 RWIGS）

SYSTEM = Al-fcc

ENCUT = 250

ISTART = 1; ICHARG = 11

ISMear = -5

RWIGS = 1.402

PREC = Accurate

d) 利用前面计算得到的自洽电荷密度，进行一次非自洽计算

```
tar xzvf chg.tbz
```

```
nohup time vasp&
```

计算完后，得到包含了态密度值的 DOSCAR 文件，

e) 采用 `split_dos` 对态密度文件 DOSCAR 进行分割，得到总态密度 DOS0，各个原子的分波态密度 DOS1, DOS2……。另外在运行 `split_dos` 程序对 DOSCAR 文件分割时，要保证当前目录下有对应的 OUTCAR 和 POSCAR 文件。

分割后的 DOS0, DOS1…等文件的能量值是以费米能级作为能量参考零点。DOS0 的第一列数据是能量值，单位为 eV；第二列数据是总态密度的值，单位 State/eV.unit cell；第三列数据是总态密度的积分值，也就是电子数，单位为 electrons。DOS1 是第一个原子的分波态密度值，其中的第一列数据是能量值，单位为 eV；第二、三、四列数据分别对应于 *s*、*p*、*d*



态的分波态密度值，单位为 State/eV.atom。其他的 DOS 文件与 DOS1 类似。

## 六、材料磁性性质的计算

磁性的计算，其实与非磁性的计算相比，就只需在 INCAR 中加入 `ISPIN = 2` 以及设置各类原子的初始磁矩，这通过 `MAGMOM` 来设置。更复杂的磁性性质的计算，包括 `noncollinear` 磁性、`spin orbit` 相互作用和 `Spin sprial` 磁性，需要再增加其他的关键词。下面主要讲的是如何进行简单的磁性计算。根据设置 `MAGMOM` 的不同来确定计算材料的铁磁、反铁磁以及亚铁磁性质。以计算 fcc 结构 Ni 的铁磁性为例进行说明（在例子，采用的是 PBE、PAW 势）：提示：作磁性计算时，强烈推荐采用 PAW 势，得到的结果会更准确些。

其晶格参数、基态性质的计算基本与非磁性时的计算相同，只需在 INCAR 文件中加入 `SPIN = 2` 以及设置 `MAGMOM` 的值。

INCAR 文件的内容为：

```
SYSTEM = Ni-FM
ISTART = 0; ICHARG = 2
ENCUT = 350 eV
ISMear = -5
GGA = PE; VOSKOWN = 1
ISPIN = 2
MAGMOM = 1
PREC = Accurate
```

注释：当采用 `GGA = 91` 时，强烈推荐 `VOSKOWN = 1` 加上。当采用 `GGA = PE`，`VOSKOWN = 1`，可加可不加，此时如果没有加上 `VOSKOWN = 1`，程序默认也是采用 Vosko Wilk and Nusair 提出的内插公式来处理关联部分。

`MAGMOM` 的设置要对应于 POSCAR 文件中每类原子。进行铁磁性质的计算时，`MAGMOM` 要设置成相同的值，在 INCAR 文件中，也可以不设置，程序会默认设置为 1。

`KPOINTS` 和 POSCAR 与进行非磁性时的一样。

```
Automatic generation
0
Monhkorst-Pack
9    9    9
0.0  0.0  0.0
```

（这个是 `KPOINTS` 文件中的内容）

```
Ni-FM
3.52
0.0  0.5  0.5
0.5  0.0  0.5
0.5  0.5  0.0
```

1

Direct

0.0 0.0 0.0

（这个是 POSCAR 文件的内容）

计算完，从 OSZICAR 最后一行可以找到体系总的磁矩是  $0.567\mu\text{B}$ 。这个也可以从通过 grep ‘magnetization’ OUTCAR 在 OUTCAR 文件中找到（看 “number of electron ... magnetization ...” 这一行的数据）。

在后面计算能带结构和电子态密度时，分别会得到自旋向上和自旋向下的两部分。

## 七、表面体系的计算

在作表面的性质计算时，现在一般都是采用 slab（“晶层”或“薄片”）模型来模拟表面体系的。因此表面体系的计算大致可以分为四个大的步骤：1、材料体性质的计算；2、slab 模型的构造；3、表面体系的结构优化；4、表面体系性质的计算。

### 1、材料体性质的计算

这一步包含了前面材料基态性质的计算。主要是为了确定后面在进行表面计算时所需要的一些参数：ENCUT，当采用 ISMEAR = 1 或 0 时的 SIGMA，以及体材料的晶格参数（因为构造 slab 模型是以体材料的晶格参数作为基础来进行的）。如何确定这些参数，可以参考前面所介绍的方法和步骤。其中 SIGMA 的优化是必须的，因为后面对表面体系的结构进行优化时，smearing 方法一般都是采用 Gaussian 方法或 Methfessel-Paxton smearing 方法。

### 2、slab 模型的构造

在知道了体材料的晶格参数，以及明确了要模拟什么样的表面（也就是表面的密勒指数以及表面的二维周期性），就可以开始构造该表面的 slab 模型了。在构造 slab 模型时，还有两个重要的参数，就是真空层（Vacuum layer）和原子层的厚度，这是因为 slab 模型就是由原子层和真空层所组成的。真空层和原子层要取多厚，这要经过试用不同的厚度得到，看它们对总能的影响，然后选择合适的厚度。

### 3、表面体系的结构优化

在对表面体系的结构进行优化前，还需要对 k 点数目或 k mesh 大小进行优化，这个的优化也可以参考前面的介绍。在对表面体系的结构进行优化时，主要是对原子的位置进行优化，而不再对超原胞（Slab 模型得到的）大小进行优化，一般采用的是 Selective Dynamic（也就是有选择性的位置驰豫）。这是在 POSCAR 进行设置的，另外在 INCAR 文件也应加入控制离子驰豫的关键词。下面以优化 Al(100)-p(1x1)为例进行说明：

INCAR 文件的内容为：

```

SYSTEM = Al(100)-p(1x1)
ENCUT = 200
ISMEAR = 1; SIGMA = 0.20
ISTART = 0; ICHARG = 2
EDIFF = 1E-5; EDIFFG = -1.0E-3
NSW = 60; IBRION = 2
POTIM = 0.1
PREC= Accurate
KPOINTS 文件的内容为:
auto
0
Monkhorst-Pack
1 11 11
0.0 0.0 0.0
POSCAR 文件的内容为:
Al(100)-p(1x1)
1.00000
0.0000000000 2.0247500000 -2.0247500000
0.0000000000 2.0247500000 2.0247500000
22.1485000000 0.0000000000 0.0000000000
7
Selective dynamics
Direct
0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 F F T
0.0000000000 0.0000000000 0.1828340520 F F F
0.0000000000 0.0000000000 0.3656681039 F F F
0.0000000000 0.0000000000 0.5485021559 F F T
0.5000000000 0.5000000000 0.0914170260 F F T
0.5000000000 0.5000000000 0.2742510780 F F F
0.5000000000 0.5000000000 0.4570851299 F F T

```

其中对原子层上下各两层原子进行弛豫，中间三层原子位置固定。

在 INCAR 文件中的 EDIFF, EDIFFG, NSW 控制原子位置弛豫的步数。当原子所受的力小于 EDIFFG 时，原子位置就停止移动。得到的 CONTCAR 文件，就是弛豫得到的最后位置。原子受力的情况，可以在 OUTCAR 文件中查找 TOTAL-FORCE 来查看。

#### 4、表面体系性质的计算。

在得到了优化的结构，就可以进行一系列性质的计算，其步骤与前面体材料性质的计算一样。提示：无论是对体材料还是表面体系的结构优化，在结构优化完后，还需进行进行静态的计算，以得到自洽的电荷密度，再进行后面的性质计算。结构优化完得到的电荷密度文件不可用在后面的性质计算中。在计算功函数和进行 STM 模拟时，需另加其他的关键词。如对此有兴趣，后面将作专题介绍。

## 八、 tools 中小程序的说明

此部分是对 tools 中的一些小程序进行说明：

### 1、murn.f

这个程序是采用 Murn 状态方程来拟合晶格常数和计算体弹性模量的。从 internet 网上收集到的。

编译：

```
g77 -o murn.x murn.f
```

得到可执行文件 murn.x。

使用：

其输入文件为 inp.m, inp.m 的内容以及格式为：

```
2
0.25
6.00 7.45 50
8
6.0849      -.62120891E+01
6.2739      -.64553428E+01
6.4629      -.65246916E+01
6.6518      -.64694519E+01
6.8408      -.63284020E+01
7.0298      -.61271095E+01
7.2188      -.58843994E+01
7.4077      -.56183090E+01
```

第一行表示下面输入的能量的单位是采用 eV、Ry 或 Hartree。当采用的是 Ry，则为 1；如果是 eV，则用 2；如果是 Hartree，则用 3。

第二行可以看成是原胞的体积与晶胞的体积之比。这里晶胞的体积计算公式为：晶格常数的三次方，原胞的体积计算公式按固体物理教科书中的方法来计算。比如所计算的体系是 fcc，则为 0.25；如果是 bcc，则为 0.5；如果是六角的  $\sqrt{3}/2 * c/a$ 。其他的自己去推算了。

第三行是用来拟合的晶格常数时晶格常数的范围，以及点数。第一个数是晶格常数的最小值，第二个数是晶格常数的最大值，第三个是拟合多少个点，这个数一般取 30~50。

第四行是所计算了多少个晶格常数的能量值用来拟合。

从第五行起，是计算得到的晶格常数与能量的一一对应值，第一列是晶格常数；第二列是能量值，它的单位要与前面第一行的确定的单位一致。晶格常数—能量值的对数也要与第四行的数一致。

文件准备好之后，使用的方法为：`murn.x <inp.m >out.m`

使用 `murn.x` 拟合后得到的拟合值写在文件 `fout.dat` 中，拟合的情况及重要的结果写到 `out.m` 文件中。

用 `vi` 编辑 `out.m`，然后用命令 `g/alat=` 来查找拟合得到的晶格常数（单位为 `a.u.`）和体弹性模量（单位为 `Mbar`）。

## 2、gk.f 和 pbnd.f

`gk.f` 是用来产生计算能带结构时所需要的 `k` 点，其输入文件为 `syml`，在手册中有详细介绍每行的意思，这里就不再赘述。输出文件为 `KPOINTS` 和 `inp.kpt`。说明一下，在 `syml` 中特殊 `k` 点的总数不能超过 10 个。如遇到超出 10，则可以把 `gk.f` 中有关定义特殊 `k` 点的数组的维数调大。

编译：

```
g77 -o gk.x gk.f
```

`pbnd.f` 是用来把本征值文件 `EIGENVAL` 转换为可以用 `origin` 软件来画图的数据。其输入文件为 `syml` 和 `EIGENVAL`。输出文件为 `bnds.dat`(或 `upbnd.dat` 和 `dnbnd.dat`)和 `highk.dat`。说明一下，`pbnd.f` 能写出的能带数，默认最大是 100 个，如果超过了 100，可以在 `pbnd.f` 中调大定义的值。

编译：

```
g77 -o pbnd.x pbnd.f
```

另外还附带针对 `fcc`、`bcc`、`sc` 和六角晶系的 `syml`，分别名为 `syml.fcc`，`syml.bcc`，`syml.sc`，`syml.hex`。使用时，把相应的拷贝成 `syml`。

## 3、split\_dos 和 vp

这两个要一起用的，都是 `csh` 脚本程序，其中运行 `split_dos` 要调用 `vp`。从 `internet` 网上收集的。

它是用来分割 `DOSCAR`，把 `DOSCAR` 分解成每个原子的，以方便使用 `origin` 来画图。其使用的说明也可以参见前面的介绍。

使用时，在你的当前主目录建立一个 `bin` 的目录。比如你的用户名为 `xxxx`，则在 `/home/xxxx` 目录下，建立 `bin` 目录(`mkdir /home/xxxx/bin`)，然后把 `split_dos` 和 `vp` 放到该目录下。