

VASPKIT—VASP软件预-后处理工具介绍

1. VASPKIT简介

VASP 的全称Vienna Ab-initio Simulation Package，是维也纳大学Hafner小组开发的进行电子结构计算和量子力学-分子动力学模拟软件包。它是目前材料模拟和计算物质科学研究中最流行的商用软件之一。与Material Studio软件包中的CASTEP功能类似，但是VASP的精度相对要高一点。不同于CASTEP的图形界面，VASP是一套没有界面的计算软件，建模、可视化、数据分析都需要依赖第三方工具如P4VASP、ASE、Pymatgen、VESTA软件等。VESTA、P4VASP主要是用来建模、可视化和分析部分数据。而ASE、Pymatgen这些软件擅长于数据处理，但是安装比较麻烦，同时入门门槛比较高，需要使用者有一定的编程水平。VASP用户的学科分布很广，有做催化的，有做光学的，有做材料的，各个领域的数据后处理方式大相径庭。很多用户开发并贡献了自己所在领域用到的脚本或者小程序，本人就开发了一款用来处理结构文件的POSCARtoolkit脚本。但是对于新用户来说，找到并成功使用这些脚本是不太容易的。因此一款容易上手、功能强大的预-后数据处理软件vaspkit应运而生。

最新版的vaspkit是王伟老师、许楠、刘锦程，唐刚，李强和乐平共同努力的成果。vaspkit 0.71近期做了很多菜单调整，将功能相似的进行了归类，优化了一些已有功能，并增加了一些与催化有关的功能。VASPKIT release版本是一款用FORTRAN编写，在LINUX环境下运行的二进制软件。它几乎不依赖于其他库，软件体积仅仅4.5M，无需安装即可使用，同时EXAMPLES目录下面有主要功能的测试例子，方便用户学习使用。

主要功能有：1.自动生成VASP计算所需的必备文件，包括INCAR、POTCAR、POSCAR等，并对其格式检查 2.结构对称性查找 3.催化方面的工具，根据层数或者高度区间固定原子，NEB路径组合生成可视化的PDB文件等。4.生成晶体的能带路径（包括杂化泛函），并处理能带数据 5.处理态密度DOS和投影态密度PDOS 6.处理电荷密度、静电势，绘制是空间波函数 7.其他功能，比如热力学量校正（吸附质分子和气相分子），光学、分子动力学、导电率和半导体方面的小工具。

0.71版本修复的BUGs

- Fixed a bug in finding the suggested K-Path for 2D oblique Bravais lattice thanks to iGo;
- Fixed a bug in generating BAND-REFORMATTED.dat file thanks to JC.Liu@THU

2. VASPKIT的配置和使用

vaspkit是一款运行在LINUX环境下的软件，为了确保能够使用vaspkit的完整功能。用户可以配置vaspkit的环境目录，在下次运行时生效。通过在bash终端下运行以下命令将环境变量文件复制到用户目录下。

```
\cp -f how_to_set_environment_variable ~/.vaspkit
```

并编辑.vaspkit文件

```
vi ~/.vaspkit
```

该配置文件主要用来设置 `vaspkit` 的环境变量,包括VASP版本信息,赝势库的目录,泛函方法的选择,并选择是否按照VASP官方的推荐生成元素的赝势文件,设置生成的INCAR模板是覆盖、追加还是备份原有的INCAR。

```
# cp how_to_set_environment_variable ~/.vaspkit and modify the ~/.vaspkit file
based on your settings!
VASP5                .TRUE.                # .TRUE. or .FALSE.; Set .FALSE. if
you are using vasp.4.x
GGA_PATH              '~/POTCAR/GGA'        # Path of GGA potential.
PBE_PATH              '~/POTCAR/PBE'        # Path of PBE potential.
LDA_PATH              '~/POTCAR/LDA'        # Path of LDA potential.
POTCAR_TYPE           PBE                  # PBE, GGA or LDA;
GW_POTCAR             .FALSE.              # .TRUE. or .FALSE.;
RECOMMENDED_POTCAR    .TRUE.              # .TRUE. or .FALSE.;
SET_FERMI_ENERGY_ZERO .TRUE.              # .TRUE. or .FALSE.;
SET_INCAR_WRITE_MODE  OVERRIDE            # OVERRIDE, APPEND, BACK-UP-OLD, BACK-UP-NEW;
```

设置好POTCAR的目录和完成一些其他的设置后,就可以启动 `vaspkit` 了。

为了方便,可以将 `vaspkit` 的绝对路径加入到环境变量里,如果是Linux的用户,可以这样操作:

```
echo 'export PATH=$PATH:/home/vaspkit.0.71/bin/' >> ~/.bashrc
source ~/.bashrc
```

其中 `/home/vaspkit.0.71/bin/` 用自己的 `vaspkit` 可执行文件所在 `bin` 目录的绝对路径替代。

在终端直接输入 `vaspkit` 或者 `/home/vaspkit.0.71/bin/vaspkit` 开始运行 `vaspkit` 程序。不出意外,你将会得到一个与我展示的一致界面:

```
+-----+
|          VASPKIT Version: 0.71 (16 Nov. 2018)          |
|      Developed by Vei WANG (wangvei@me.com)            |
|      Contributor: Nan XU (tamas@zju.edu.cn)            |
|      A Pre- and Post-Processing Program for VASP Code   |
|      Official Website: http://vaspkit.sourceforge.net  |
+-----+
===== Structural Options =====
1) VASP Input Files Generator      2) Elastic-Properties Toolkit
3) K-Path Generator                4) Structure Toolkit
5) Catalysis-ElectroChem Kit      6) Symmetry Toolkit

===== Electronic Options =====
11) Total Density-of-States        12) Projected Density-of-States
21) Band-Structure                 22) Projected Band-Structure
23) 3D Band-Structure              25) Hybrid-DFT Band-Structure
26) Fermi-Surface Calculator

===== Charge & Potential & Wavefunction Options =====
31) Charge Density                 32) Spin Density
33) Spin-Up & -Down Density        34) Charge-Density Difference
41) Planar-Average Charge-Density  42) Planar-Average Potential
51) Real-Space WaveFunction Plot

===== Misc Utilities =====
```

```
71) Linear Optics
73) VASP2BoltzTraP Interface
91) Semiconductor Calculator
0) Quit
----->>
```

如果出现以下问题,说明你的Linux运行依赖库版本太低,需要升级(不建议),可以联系开发者获得在低版本Linux环境下编译的版本。

```
vaspkit: /lib64/libc.so.6: version `GLIBC_2.14' not found (required by vaspkit)
```

如果出现 `-bash: line 7: ./vaspkit: Permission denied` 权限问题,只需赋予 `vaspkit` 执行权限即可:

```
chmod u+x /home/vaspkit.0.71/bin/vaspkit
```

`vaspkit` 目前也只支持命令行批量操作,可通过 `vaspkit -h` 获取帮助。

3. VASPKIT的子功能介绍

本教程将介绍使用 `vaspkit` 生成VASP的输入文件,使用PBE和HSE06计算能带,校正热力学量、和生成差分电荷密度,能带计算包含了使用普通泛函和杂化泛函两个例子,而热力学量校正主要计算零点振动能及温度对自由能和焓的贡献。

3.1 VASP输入文件的生成和检查

为了成功运行VASP计算任务,我们至少需要4个文件: INCAR、POSCAR、POTCAR及KPOINTS, INCAR是告诉 VASP算什么任务,怎么算的控制文件; POSCAR是包含晶格信息,原子坐标信息和原子速度信息(MD用)的文件; POTCAR是赝势文件,也就是将内层电子用势函数表示; KPOINTS (可包含在 INCAR内,不推荐省略)包含了倒易空间内K点信息,波函数会在这些点上积分得到电荷密度。

`vaspkit 0.71` 版本将K点生成、POTCAR生成和INCAR生成整合到了功能 1: `VASP Input Files Generator` 中。

```
===== VASP Input Files Options =====
101) Customize INCAR File
102) Generate KPOINTS File for SCF Calculation
103) Generate POTCAR File with Default Setting
104) Generate POTCAR File with User Specified Potential
107) Reformat POSCAR File by Specified Order of Elements
108) Successive Procedure to Generate VASP Files and Check
109) Check All VASP Files
```

下面展示怎么使用 `vaspkit` 进行一个VASP计算任务。

POSCAR一般由软件生成或者从数据库中获得,简单体系可自己搭建。本例中从数据库

(<http://www.catalysthub.net/>) 中获得**纤锌矿ZnO**的POSCAR文件(也可以下载CIF文件,然后通过 `VTST` 脚本 `cif2pos.pl` 或者 `VESTA` 转化成POSCAR文件,只是原子位置分数占据的问题需要注意)。

在 `catalysthub` 中检索 `ZnO`，检索结果如下所示。纤锌矿ZnO的为六方晶系，空间群为 `P63mc`。因此下载第二行的POSCAR，下载的文件名为 `ZnO-1811117.vasp`。置于 `vaspkit.0.71/examples/ZnO_optimization` 目录下。

The following shows the results (4) for: ZnO

| | Full formula | Space group | HM | HALL | Lattice system | Band gap | Structure file |
|-------|--------------|-------------|-----------|------------|-----------------------|----------|----------------|
| Zn101 | 216 F-43m | F -4 2 3 | Cubic | 0.63110 eV | CIF POSCAR LAMMPS | | |
| Zn202 | 186 P63mc | P 6c -2c | Hexagonal | 0.73170 eV | CIF POSCAR LAMMPS | | |
| Zn101 | 225 Fm-3m | -F 4 2 3 | Cubic | 0.71940 eV | CIF POSCAR LAMMPS | | |
| Zn101 | 221 Pm-3m | -P 4 2 3 | Cubic | 0.00000 eV | CIF POSCAR LAMMPS | | |

接下来进行晶格优化得到合理的结构。将其改名为POSCAR文件。

```
\cp -f ZnO-1811117.vasp POSCAR
```

我们采用 `vaspkit` 预设的INCAR 组合 生成所需的INCAR文件。在有POSCAR的目录下运行 `vaspkit`，输入 1 选择功能 `VASP Input Files Generator`，然后输入 101 选择 `Customize INCAR File`，会得到以下的显示信息：

```
+----- Warm Tips -----+
                        You MUST Know What You Are Doing
    Some Parameters in INCAR File Neet To Be Set/Adjusted Manually
+-----+
===== INCAR Options =====
ST) Static-Calculation          SR) Standard Relaxation
MG) Magnetic Properties        SO) Spin-Orbit Coupling
D3) DFT-D3 no-damping Correction H6) HSE06 Calculation
PU) DFT+U Calculation          MD) Molecular Dynamics
GW) GW0 Calculation            BS) BSE Calculation
DC) Elastic Constant           EL) ELF Calculation
BD) Bader Charge Analysis      OP) Optical Properties
EC) Static Dielectric Constant PC) Decomposed Charge Density
FD) Phonon-Finite-Displacement DT) Phonon-DFPT
NE) Nudged Elastic Band (NEB)  DM) The Dimer Method
FQ) Frequence Calculations      LR) Lattice Relaxation

0) Quit
9) Back
----->>
Input Key-Parameters (STH6D2 means HSE06-D2 Static-Calcualtion)
LR
```

输入 `LR`，就会得到一个预设好的用于做晶格弛豫任务的INCAR（*有些模板需要手动修改。比如DFT+U的U值设定，NEB的IMAGES数目等*）。如果已经有INCAR文件，则原来的INCAR文件会被覆盖。你可以编辑 `~/vaspkit` 更改INCAR的写出设置。只需将最后一行的 `SET_INCAR_WRITE_MODE` 由默认的 `OVERRIDE` 更改为 `APPEND, BACK-UP-OLD, BACK-UP-NEW` 中的一个，分别对应于新的内容增加到原有的INCAR后面，备份原有的INCAR再写入新的INCAR和写入到新的INCAR.new里面。

接下来生成KPOINTS文件。对于非能带计算，只需用程序自动撒点的方式，但是需要用户选择撒点方式和K点密度。具体内容可以参考李强的教程 [Learn VASP The Hard Way \(Ex1\)：VASP基本输入文件的准备](#)。启动 `vaspkit`，输入 1 选择功能 `VASP Input Files Generator`，然后输入 102 选择功能 `Generate KPOINTS File for SCF Calculation`，接下来输入 2 选择 `Gamma Scheme` 撒点方式（稳妥的选择），会得到以下的显示信息：

```
-->> (1) Reading Lattices & Atomic-Positions from POSCAR File...
+----- Warm Tips -----+
* Accuracy Levels: (1) Low: 0.06~0.04;
                   (2) Medium: 0.04~0.03;
                   (3) Fine: 0.02~0.01.
                   (4) Gamma-Only: 0.
* 0.04 is Generally Precise Enough!
+-----+
Input KP-Resolved Value (unit: 2*PI/Angstrom):
----->>
```

根据提示 0.04 已经足够精确了，因此输入 0.04，将会得在当前目录下得到KPOINTS和POTCAR(自动生成)文件。

```
-->> (2) Written KPOINTS File!
-->> (3) Written POTCAR File with the Recommended Potential!
```

KPOINTS内容如下：

```
K-Mesh Generated with KP-Resolved Value : 0.040
0
Gamma
  9  9  5
0.0 0.0 0.0
```

[Learn VASP The Hard Way Ex19 谁偷走的我的机时？（三）](#) 提到了一个简单的K点数目判断准则，对于半导体k点数目乘实空间对应晶矢量大于20Å（参考下图），本例中 $k_a=29.62\text{\AA}$ 已经符合经验规律。刘锦程提到对于非正交体系，倒格矢长度和晶常数不满足反比关系，所以采用 $k_a \approx k_b \approx k_c$ 的经验准则并不能保证K点密度在各个方向长相等。而 `vaspkit` 严格计算了倒空间晶格矢量比例，因此使用 `vaspkit` 就能根据所选的K点密度自动生成各个方向的K点数。

Hint

A rule of thumb for choosing the initial **k**-point sampling is, that the product, ka , between the number of **k**-points, k , in any direction, and the length of the basis vector in this direction, a , should be:

- $ka \sim 30 \text{\AA}$, for d band metals
- $ka \sim 25 \text{\AA}$, for simple metals
- $ka \sim 20 \text{\AA}$, for semiconductors
- $ka \sim 15 \text{\AA}$, for insulators

Remember that convergence in this parameter should always be checked.

生成KPOINTS的同时，会根据POSCAR中的元素类型从赝势库中提取并组合生成POTCAR，前提是你 在 `~/.vaspkit` 里正确设置了 `PBE_PATH` 的路径，并根据 `POTCAR_TYPE` 选择是生成GGA-PW91、LDA还是PBE的赝势。值得注意的是提示信息 `Written POTCAR File with the Recommended Potential!`，意味着 `vaspkit` 根据VASP官网的推荐从PBE的赝势库中选择赝势 http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/Recommended_PAW_potentials_DFT_calculations_using_vasp_5_2.html。PBE的赝势分为几种，无后缀、`_pv`、`_sv`、`_d` 和数字后缀，`_pv`、`_sv`、`_d` 就是说semi-core的p,s或者d也当做价态处理了。因为有些情况下，次外层电子也参与了成键。刘锦程提到进行Bader电荷分析，需要采用带 `_pv`、`_sv` 的赝势。特别的官网提到 `Important Note: If dimers with short bonds are present in the compound (O2 , CO, N2 , F2 , P2 , S2 , Cl2), we recommend to use the _h potentials. Specifically, C_h, O_h, N_h, F_h, P_h, S_h, Cl_h.` 常用的做法是：用两种赝势测试一下对自己所关心的问题的影响情况。在影响不大的情况下，选用不含后缀的赝势，毕竟包含更多的价电子，截断能上升很多，计算量明显增大。

如果需要手动生成POTCAR，可以通过功能 **104 手动选择每个元素的赝势类型**。本例中演示给Zn选择 `Zn_pv` 的 PBE 赝势。选择功能 **104**，依次输入需要设定的赝势类型 `0` 和 `Zn_pv`，如果设定的赝势目录下没有你选择的赝势类型，将会提示你重新输入。

```
-->> (1) Reading Structural Parameters from POSCAR File...
Auto detected POTCAR_TYPE is 0, please type the one you want!
0
Auto detected POTCAR_TYPE is Zn, please type the one you want!
Zn_pv
-->> (2) Written POTCAR File with user specified Potential!
```

通过命令 `grep TIT POTCAR` 可以看到POTCAR中的赝势为 `0` 和 `Zn_pv`，满足我们的需求。为了取得有意义的结果，需要满足INCAR中的ENCUT大于POTCAR中的所有元素的ENMAX。通过以下命令可以查看所有元素的ENMAX：

```
grep ENMAX POTCAR
```

可以看到默认的INCAR参数中 `ENCUT=400eV` 被注释掉了，但是保留了 `PREC = Normal`，程序会自动将 `ENCUT` 设为 `max(ENMAX)`。当然也可以自行设置 `ENCUT` 参数，只要参数大于所有元素的 `ENMAX`，这时候以自己设定的 `ENCUT` 参数为准。注意在优化晶胞常数时，需要用较高的 `ENCUT`（`Learn VASP The Hard Way (Ex36)：直接优化晶格常数`），因此 `LR` 任务（优化晶格常数）模板生成的INCAR中默认设置了 `PREC=High`，VASP程序会自动将 `ENCUT` 设为 `max(ENMAX)*1.3`。乐平老师提到，为了确保相同体系的 `ENCUT` 一致，VASP最新的官方手册已经不推荐使用 `PREC=High` 了，它推荐设置为 `PREC=Accurate` 并手动设置 `ENCUT` 的值。

提交VASP计算任务，可以发现任务很快就失败了。错误日志如下：

```
running on 16 total cores
distrk: each k-point on 16 cores, 1 groups
distr: one band on 1 cores, 16 groups
using from now: INCAR
vasp.5.4.4.18Apr17-6-g9f103f2a35 (build Apr 07 2018 02:38:49) complex

POSCAR found type information on POSCAR 0
ERROR: the type information is not consistent with the number of types
```


通过分析发现，VASP只读出了O的元素和赝势，Zn没有从POSCAR中读出，因此报错。原因在于，从数据库下载的POSCAR中空格的分隔符是制表符 `\t`，VASP不能正确读出以 `\t` 为分隔符的字符串。同样的问题也会在INCAR中出现。另外在WINDOWS系统下生成的POSCAR或INCAR在VASP中可能会出现非常奇怪的错误。最致命的是VASP不会自动检查POSCAR中的元素类型是否与POTCAR元素类型是否一致，也就是你算石墨烯也可以用H的赝势，并不会报错，但是结果一定是错的！因此 `vaspkit 0.71` 加入了格式纠正和赝势元素检查的功能 109。输入 109，`vaspkit 0.71` 会自动进行INCAR和POSCAR的格式纠正，并检查赝势元素是否一致。

```
-->> (1) Reading Structural Parameters from POSCAR File...
All Files Needed Exist.
Element type in POSCAR may be not corresponding to POTCAR
POTCAR:Zn_pv
POSCAR:Zn
```

执行检查之后，再次提交任务。此时任务已经能正确运行。

为了方便用户，在乐平老师的建议下，我们设置了功能 108：Successive procedure to generate VASP files and check。先设置INCAR，再设置K点密度，生成KPOINTS和POTCAR，最后再调用功能 109 自动检查所有的文件是否存在问题。我们的目标是，VASP之前，先KIT一下。

3.2 能带计算

能带计算的KPOINTS与普通计算的KPOINTS不一样，通常需要第一布里渊区内的一条或几条高对称点路径来计算能带性质。传统的做法是通过SeeK-Path网站(<https://www.materialscloud.org/tools/seekpath/>)或者Material Studio软件获得晶体倒易空间第一布里渊区内的高对称点，再通过脚本插值生成高对称点路径上的K点，得到满足要求的KPOINTS。好消息是新版的 `vaspkit` 集成了与SeeK-path一致的算法分析晶体的高对称点，可以方便地生成PBE泛函和HSE06杂化泛函所需的KPOINTS，目前不支持三斜晶系。在 `vaspkit.0.71/examples/hybrid_DFT_band` 目录下有一个使用HSE06杂化泛函计算磷化镓的能带结构的例子。同样也可以使用PBE泛函计算该磷化镓结构的能带，只是普通的PBE泛函会低估带隙。为了计算能带，首先得获得晶体的第一布里渊区内的一条或几条高对称点路径。在有POSCAR的目录下运行 `vaspkit`，输入 3 选择功能 Band-Path Generator，在下一个界面输入 3 选择 3D bulk structure (Experimental)，你会得到以下信息：

```
+----- Warm Tips -----+
      See An Example in vaspkit/examples/seek_kpath.
This Feature Is Experimental & Check Your System using SeeK-Path.
For More details See [www.materialscloud.org/work/tools/seekpath].
+-----+
-->> (1) Reading Structural Parameters from POSCAR File...
+----- Summary -----+
              Prototype: AB
      Total Atoms in Input Cell:    2
Lattice Constants in Input Cell:  3.854  3.854  3.854
      Lattice Angles in Input Cell: 60.000 60.000 60.000
      Total Atoms in Primitive Cell: 2
Lattice Constants in Primitive Cell: 3.854  3.854  3.854
      Lattice Angles in Primitive Cell: 60.000 60.000 60.000
```

```

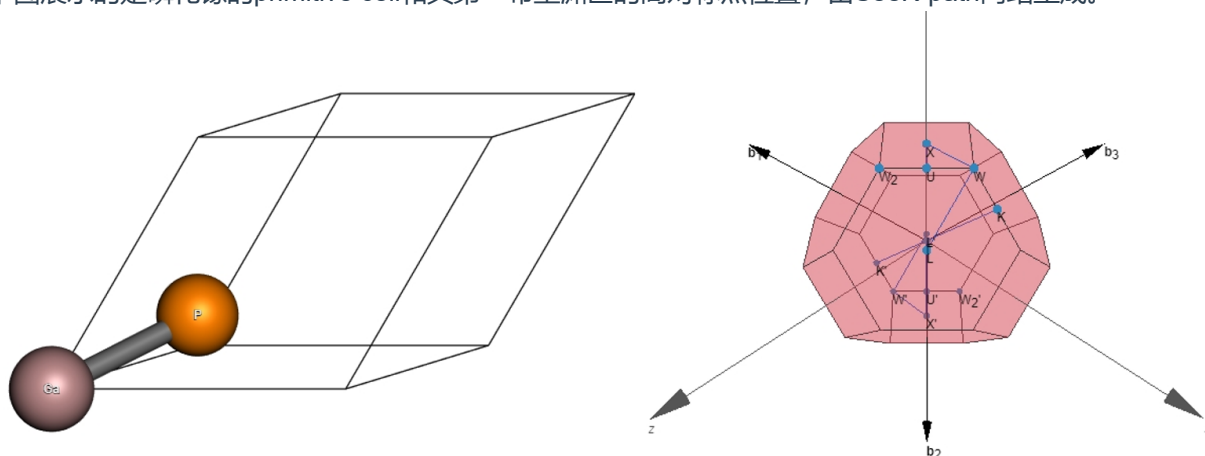
Crystal System: Cubic
Crystal Class: -43m
Bravais Lattice: cF
Extended Bravais Lattice: cF2
Space Group: 216
Point Group: 31 [ Td ]
International: F-43m
Symmetry Operations: 24
Suggested K-Path: (shown in the next line)
[ GAMMA-X-U|K-GAMMA-L-W-X ]
+-----+
-->> (2) Written PRIMCELL.vasp file.
-->> (3) Written KPATH.in File for Band-Structure Calculation.
-->> (4) Written HIGH_SYMMETRY_POINTS File for Reference.
-->> (5) Written POTCAR File with the Recommended Potential!
+-----+
|                                     |
|          * DISCLAIMER *           |
|  CHECK Your Results for Consistency if Necessary  |
|  Bug Reports and Suggestions for Improvements Are Welcome  |
|  Citation of VASPKIT Is Not Mandatory BUT Would Be Appreciated  |
|                                     |
|          (^.^) GOOD LUCK (^.^)          |
|                                     |
+-----+

```

vaspkit 会分析晶体的对称性并得到两条建议的能带路径 [GAMMA-X-U|K-GAMMA-L-W-X]，同时生成了晶体的单胞结构 PRIMCELL.vasp，并生成了 KPATH.in 用于能带结构计算。KPATH.in 的第二行数字表示了每小段路径中插值的K点的数目，**如果默认数值都算不动的话，可以考虑将其设小**。能带路径只针对于 primitive cell，因此需要执行下面的命令，用生成的primitive cell作为计算的结构文件。

```
\cp -f PRIMCELL.vasp POSCAR
```

下图展示的是磷化镓的primitive cell和其第一布里渊区的高对称点位置，由SeeK-path网站生成。



PBE泛函计算能带

PBE泛函计算能带分为两步，第一步使用普通K点网格（功能102）进行自洽计算，启动 vaspkit 输入 1 选择 VASP Input Files Generator，再选择 108 选择 Successive Procedure to Generate VASP Files and Check 功能，输入 ST 生成静态自洽的INCAR，并按照提示生成自洽用的K点。本例中 ISMEAR=0，即 Gaussian Smearing 方法，如果是金属体系可以选择换成 ISMEAR=1。接着调用VASP计算。第二步：使用KPATH.in里的高对称点信息作为新的KPOINTS，然后读入电荷CHGCAR进行能带非自洽计算，即：


```
\cp -f KPATH.in KPOINTS
echo "ICHARG=11" >> INCAR
```

也就是读入上一步生成的CHGCAR并保持不变，调用VASP计算。

待第二步完成后，通过功能 21 从能量本征值文件中读入能带结构。**值得一提的是，费米能级应该以自洽计算的为准**，因此如果想获得准确的费米能级，可以在第一步运行之后执行以下命令提取自洽后DOSCAR中的费米能级给第二步处理能带数据用：

```
echo -e "\n" $(sed -n 6p DOSCAR | awk '{print $4}') > FERMI_LEVEL.in
```

HSE06杂化泛函计算能带

杂化泛函相比于PBE泛函和DFT+U方法，在计算带隙方面很有优势，但是HSE06的杂化泛函需要KPOINTS里既有权重不为0的K点进行自洽计算，又要求有权重为0的高对称点计算能带性质。因此操作流程颇为繁琐。

重启 `vaspkit`，输入 25 选择功能 `Hybrid-DFT Band-Structure`，在下一个界面输入 251 选择 `Generate KPOINTS File for Hybrid Band-Structure Calculation`。再输入 1 选择 `Monkhorst-Pack Scheme` 用MP方法生成自洽用的K点网格并根据建议输入 0.04 选择较密的K点密度（权重不为0的K点）即可生成HSE06计算所需要的KPOINTS。

因为HSE06计算非常耗时，因此本例中采用两步法加速收敛，当然也可以跳过第一步直接用HSE06进行自洽。第一步：使用PBE泛函产生波函数和电子密度，第二步：**保持KPOINTS不变，读入波函数**进行HSE06计算。

利用功能 `Customize INCAR File` 生成第一步PBE自洽需要的INCR。重启 `vaspkit`，输入 1 选择 `VASP Input Files Generator`，再选择 101 选择 `Customize INCAR File` 功能，输入 ST，生成静态自洽的INCAR。本例中 `ISMEAR=0`，即 `Gaussian Smearing` 方法，如果是金属体系可以选择换成 `ISMEAR=1`。调用VASP计算，待自洽完成后执行第二步HSE06计算。重启 `vaspkit`，选择功能 101 `Customize INCAR File` 功能，输入 `STH6`，生成HSE06计算所需要的INCAR。再次调用VASP计算后，就完成了HSE06的自洽计算。

接下来使用 `vaspkit` 提取能带数据，并输出高对称点在能带图中的坐标信息。输入 25 选择功能 `Hybrid-DFT Band-Structure`，在下一个界面输入 252 选择 `Read Band-Structure for Hybrid-DFT Calculation` 处理能带数据。处理结果如下所示

```
-->> (1) Reading Input Parameters From INCAR File...
-->> (2) Reading Fermi-Level From DOSCAR File...
-->> (3) Reading Energy-Levels From EIGENVAL File...
-->> (4) Reading Lattices & Atomic-Positions from POSCAR File...
-->> (5) Reading K-Paths From KPATH.in File...
-->> (6) Written BAND.dat File!
-->> (7) Written BAND-REFORMATTED.dat File!
-->> (8) Written KLINEs.dat File!
-->> (9) Written KLABELS File!
```

`BAND-REFORMATTED.dat` 是修改后生成的能带信息（0.70版本生成的有问题，`Band.dat`正常！0.71版本已修复。），格式如下所示，第一列是K-PATH，相邻的距离为高对称点在倒空间的距离，第二列，第三列等即为所需的不同的能带线。如果开了自旋，第二列和第三列为能带1的spin up和spin down，以此类推。将dat文件拖入Origin软件后，即可得到能带图。

```
# Kpath      Energy-Level (in eV)
0.00000      -14.54063      -0.82009      -0.82009
```

```

0.12809      -14.48597      -1.24459      -0.97903
0.25617      -14.32291      -2.13627      -1.37615
0.38426      -14.05442      -3.15793      -1.87258
0.51234      -13.68641      -4.20790      -2.37100
0.64043      -13.22973      -5.24586      -2.81765
0.76851      -12.70500      -6.23748      -3.18362
0.89660      -12.15541      -7.12954      -3.45312

```

KLABELS 是由读取能带标识的子模块生成的。通过读取 **KPATH.in** (PBE能带计算时为KPOINTS) 高对称点后标识, 写入KLABELS文件。

KPATH.in 文件内容如下:

```

Generated by VASPKIT based on Hinuma et al.'s Paper, Comp. Mat. Sci. 128, 140
(2017), DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.10.015.
10
Line-Mode
Reciprocal
0.0000000000  0.0000000000  0.0000000000  GAMMA
0.5000000000  0.0000000000  0.5000000000  X

0.5000000000  0.0000000000  0.5000000000  X
0.6250000000  0.2500000000  0.6250000000  U

0.3750000000  0.3750000000  0.7500000000  K
0.0000000000  0.0000000000  0.0000000000  GAMMA

0.0000000000  0.0000000000  0.0000000000  GAMMA
0.5000000000  0.5000000000  0.5000000000  L

0.5000000000  0.5000000000  0.5000000000  L
0.5000000000  0.2500000000  0.7500000000  W

0.5000000000  0.2500000000  0.7500000000  W
0.5000000000  0.0000000000  0.5000000000  X

```

KLABELS 文件如下:

```

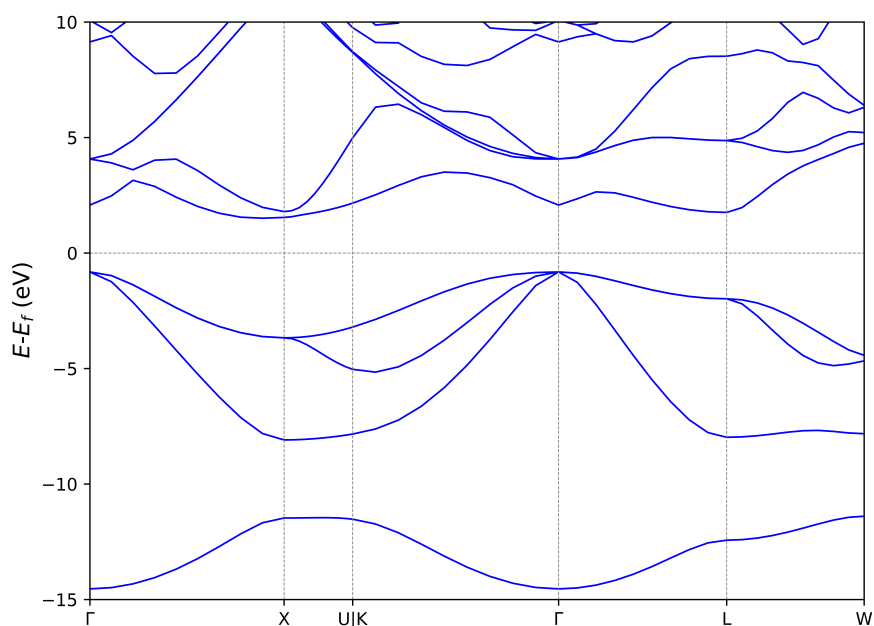
K-Label      K-Coordinate in band-structure plots
GAMMA        0.000
X            1.153
U|K          1.560
GAMMA        2.783
L            3.781
W            4.597
X            5.173
* Give the label for each high symmetry point in KPOINTS (KPATH.in) file. Other
wise, they will be identified as 'Undefined' in KLABELS file

```

因为路径分了两条, 所以能带图中第二个高对称点位置的标识为 **U|K**。

用户在Origin软件中处理了 **BAND-REFORMATTED.dat** 后, 需要按照 **KLABELS** 文件中的位置在能带图中标识高对称点位置。下一版本的版本将会加入生成绘制能带图的 **python** 脚本的功能, 需要用户安装了 **Matplotlib** 库。下一版本的彩蛋: 例子里有一个 **band_plot.py** 脚本, 只要执行这个 **python** 脚本, 就

能在文件夹下生成一个 `band.png` ,即为程序自动绘制的能带图（修复后的 `BAND-REFORMATTED.dat` ），如下图所示。



3.3 热力学量校正

众所周知，`VASP` 计算的是在体系在0K下的电子能量，没有考虑温度的贡献。做电化学模拟或者计算反应速率时需要计算自由能，为了获得反应热需要计算焓，为了获得0K下的体系内能要计算ZPE。 [Learn VASP The Hard Way \(Ex69\)](#) 表面吸附物种熵的计算 中讲述了气相分子和吸附质分子熵不同的计算方法，该系列教程可以在群 [217821116](#) 下载到PDF版本。

对一个体系来说，焓、熵可以通过统计热力学计算分子的配分函数来获取：主要考虑理想气体的平动，转动，振动，电子贡献。对分子来说，举个例子，一个非线性的三原子分子，一共有 $3N$ 个自由度。气相里面为：3个平动，3个转动以及 $3N-6$ 个振动。但是当它吸附到表面上，由于平动和转动被限制住了，这6个自由度则会转化成振动自由度，也就是在表面上分子有 $3N$ 个振动模式。如果你可视化表面上吸附分子频率计算的结果，会发现最后6个应的是平动和转动，但它们已经不是气相中的平动和转动了，我们称之为：frustrated translation, frustrated rotation。

气相分子的热力学校正

李强的教程 [Learn VASP The Hard Way \(Ex68\)](#) 频率，零点能，吉布斯自由能的计算 提到VASP对于温度校正做的实在是太差了，他建议通过查询数据库（NIST等）的方法获得气相分子的热力学量。

而 `Gaussian` 对于分子和团簇的热力学校正功能比较完善。`Sobereva` 开发了一个实用意义也有教学意义的 `Shermo` 程序（<http://sobereva.com/315>），通过分析高斯的输出结果，计算平动、转动、振动和电子贡献，得到给定温度、压力下体系的内能、焓、熵、自由能、热容。建议大家先看一下该程序的文档。`VASPKIT` 将该程序集成进来，用户可以直接根据VASP的振动结果给出气相分子的内能、焓、熵、自由能校正。

下面以乙醇（`/examples/thermo_correction/ethanol`）为例对比VASP和Gaussian的热力学校正结果。

振动计算完成后，启动 `VASPKIT` ,输入 5 选择功能 `Catalysis-ElectroChem Kit` , 在下一个界面输入

502 选择 `Thermal corrections for Gas` 。紧接着提示输入温度 298.15K、压力 1atm 和自旋多重度 1。自旋多重度定义为 $2S+1$ ，其中S是自旋角动量，它与体系内的单电子数(N)相关。 $S=N/2$ ，所以说到底

最简单的判断方法：自旋多重度等于单电子数+1。乙醇没有单电子，因此自旋多重度为1。（氧气的自旋多重度为3。）该模块需要所有的原子都放开，也就是不能有原子被固定。

```
+----- Warm Tips -----+
      This Feature Was Contributed by Nan XU, Sobereva.
      See An Example in vaspkit/examples/thermo_correction/ethanol.
      Vibrations ,Translation,Rotation,Electron contributions are considered.
      GAS molecules should not be with any fix.
-->> (1) Reading Structural Parameters from CONTCAR File...
-->> (2) Analyze Molecular symmetry information...
Molecular symmetry is: Cs
+-----+
Please input Temperature(K)!
298.15
Please input Pressure(Atm)!
1
Please input Spin multiplicity!--(Number of Unpaired electron + 1)
1
----->>
```

VASPKIT 会计算调用 Shermo 模块计算热力学贡献量。

```
-->> (3) Extracting frequencies from OUTCAR...
-->> (4) Reading OUTCAR File...
-->> (5) Calculate Thermal Corrections...
Zero-point energy E_ZPE      :      48.501 kcal/mol      2.103130 eV
Thermal correction to U(T):    51.486 kcal/mol      2.232567 eV
Thermal correction to H(T):    52.078 kcal/mol      2.258259 eV
Thermal correction to G(T):    31.891 kcal/mol      1.382881 eV

Thanks to Sobereva!(sobereva@sina.com)
```

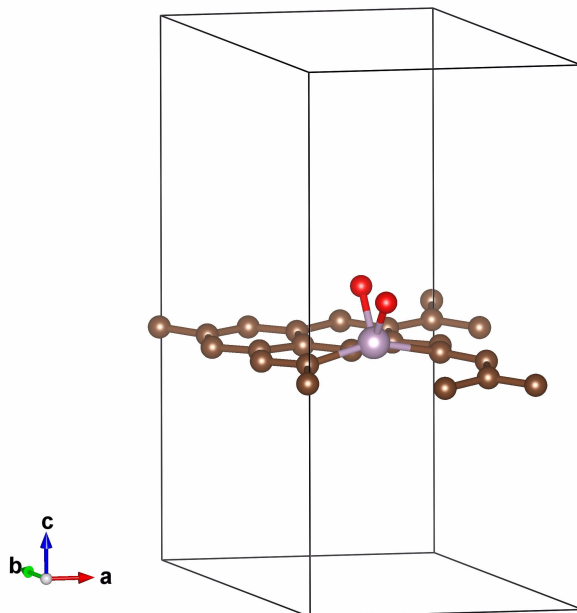
而高斯 G09RevD.01 的计算结果为 U(T) 51.94 kcal/mol, H(T) 52.53 kcal/mol, G(T) 33.67 kcal/mol, 理论水平为 B3LYP/CC-pVDZ, 可以看到使用VASPKIT计算的分子热力学校正量已经接近 Gaussian的计算结果。

吸附质分子的热力学校正

对于吸附质分子, Learn VASP The Hard Way (Ex69) 表面吸附物种熵的计算 建议忽略frustrated的平动和转动和电子贡献, 只考虑3N-6的振动部分。本模块的原理正是基于此教程,由许楠、李强和刘锦程贡献。

注意: 该模块不能计算气相分子的热力学贡献。

以/vaspkit.0.71/examples/thermo_correction/ORR为例。下图展示的是在氧气在磷掺杂的石墨烯上的解离吸附的过渡态 (Carbon, 2016, 105:214-223.), 图片用VESTA软件可视化。为了求得温度的贡献, 需要进行振动分析(IBRION=5),为了节省计算资源, 只有P、O原子放开, 而C原子固定住, 在计算Energy Profile时, 需要对其他体系做振动分析, 保持放开的原子一致。值得注意的是, 本模块只考虑的振动的贡献, 而电子的贡献忽略了, 将波数小于50cm⁻¹ 的 frustrated translation, frustrated rotation的受限振动部分调节为50cm⁻¹ 的振动计入对熵的贡献。



启动 `vaspkit`, 输入 5 选择功能 `Catalysis-ElectroChem Kit`, 在下一个界面输入 501 选择 `Thermal corrections for Adsorbate`。紧接着提示 `Please Enter The Temperature (K):`, 输入常温 298.15K, 屏幕会输出以下信息:

```
+----- Warm Tips -----+
This Feature Was Contributed by Nan XU, Qiang LI and Jincheng LIU.
See An Example in vaspkit/examples/thermo_correction/ORR.
Only vibrations! No Translation & Rotation & Electron contributions.
+-----+

Please Enter The Temperature (K):

----->>
298.15
-->> (1) Reading OUTCAR File...
+----- Summary -----+
H = E_DFT + E_ZPE + E_H
G = H - TS = E_DFT + E_ZPE + E_H - T*S

Temperature (K): 298.1
Entropy (eV/K): 0.0005
Entropy contribution T*S (eV): 0.1541
Enthalpy contribution E_H (eV): 0.0858
Zero-point energy E_ZPE (eV): 0.1944
Thermal correction to G(T) (eV): 0.1261
Total energy at Zero K (eV) : -159.3511
Gibbs free energy at 298.1 K (eV) : -159.2250
```

298.15K下体系的吉布斯自由能由以下公式给定:

$$H = E_{\text{DFT}} + E_{\text{ZPE}} + E_{\text{H}}$$

$$G = H - TS = E_{\text{DFT}} + E_{\text{ZPE}} + E_{\text{H}} - T \cdot S$$

E_{DFT} 为体系在0K下的静态电子能量。本例中体系在298.15下的自由能为-159.2250 eV。要记住的是DFT计算中绝对能量没有意义, 只有相对能量才make sense。

需要指出的是，0.70版读取的Total energy at Zero K (eV)存在一个bug，0.71版本已修复。

3.4 差分电荷密度图的绘制

差分电荷密度用来查看成键前后电荷的重新分布。这里以小木虫上的一个CO差分电荷为例(<http://muchong.com/html/201006/2129228.html>)。

文献中常用的差分电荷密度图为二次差分电荷密度图(difference charge density)，区别于差分电荷密度图(deformation charge density)。差分电荷定义为成键后的电荷密度与对应的点的原子电荷密度之差。通过差分电荷密度的计算和分析，可以清楚地得到在成键和成键电子耦合过程中的电荷移动以及成键极化方向等性质。“二次”是指同一个体系化学成分或者几何构型改变之后电荷的重新分布。

Deformation charge density 的公式定义为 $\Delta\rho = \rho_{AB_{sc}} - \rho_{AB_{atom}}$

Difference charge density的公式定义为 $\Delta\rho = \rho_{AB} - \rho_A - \rho_B$

计算Deformation charge density时， $\rho_{AB_{sc}}$ 可由自洽计算的CHG或CHGCAR得到，而 $\rho_{AB_{atom}}$ 所需的CHG或CHGCAR可由下述非自洽计算得到：仍使用自洽计算的四个输入文件，但INCAR中需要设置 `ICHARG=12` 和 `NELM=0`，也就是CHGCAR是由孤立原子电荷的简单叠加构成。(<http://blog.sciencenet.cn/blog-567091-736154.html>)

而Difference charge density是文献中最常用的方法，需要对三个不同结构(A,B,AB)做自洽计算。步骤如下：

- 对优化后的结构做静态自洽计算

要注意的是，AB、A和B要分别放在同样大小的空间格子中并保证A和B与AB中相应坐标不变，**计算时也要保证三次自洽计算所采用的FFT mesh 一致 (NGXF,NGYF,NGZF)**。

INCAR中几个注意的参数：

```
IBRION = -1; NSW = 0; NGXF,NGYF,NGZF
```

- 利用 `vaspkit` 对三个结构的CHGCAR做差

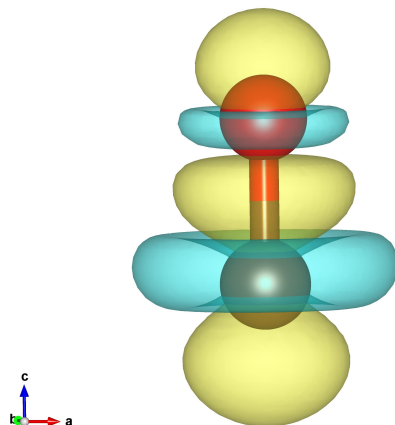
根据公式 $\Delta\rho = \rho_{CO} - \rho_O - \rho_C$ ，我们需要将CO的CHGCAR减去O的，再减去C的，就能得到想要的二次差分电荷密度。在父目录下启动 `vaspkit`，输入 `34`，选择功能 `Charge-Density Difference`，在下一个界面提示输入 `CO/CHGCAR C/CHGCAR O/CHGCAR`，会显示以下信息：

```
===== File Options =====
Input the Names of Charge/Potential Files with Space:
(Tip: To get AB-A-B, type: ~/AB/CHGCAR ./A/CHGCAR ../B/CHGCAR)

----->>
CO/CHGCAR C/CHGCAR O/CHGCAR

-->> (1) Reading Structural Parameters from CO/CHGCAR File...
-->> (2) Reading Charge Density From CO/CHGCAR File...
-->> (3) Reading Structural Parameters from C/CHGCAR File...
-->> (4) Reading Charge Density From C/CHGCAR File...
-->> (5) Reading Structural Parameters from O/CHGCAR File...
-->> (6) Reading Charge Density From O/CHGCAR File...
-->> (7) Written CHGDIFF_1.vasp File!
```

此版本不需对路径加引号。运行完后，会在当前目录下生成 `CHGDIFF.vasp`，即为CO的电荷密度差。用VESTA软件可视化如下，黄色部分表示电荷密度增加，蓝色表示电荷密度减少：



4. 新增小功能

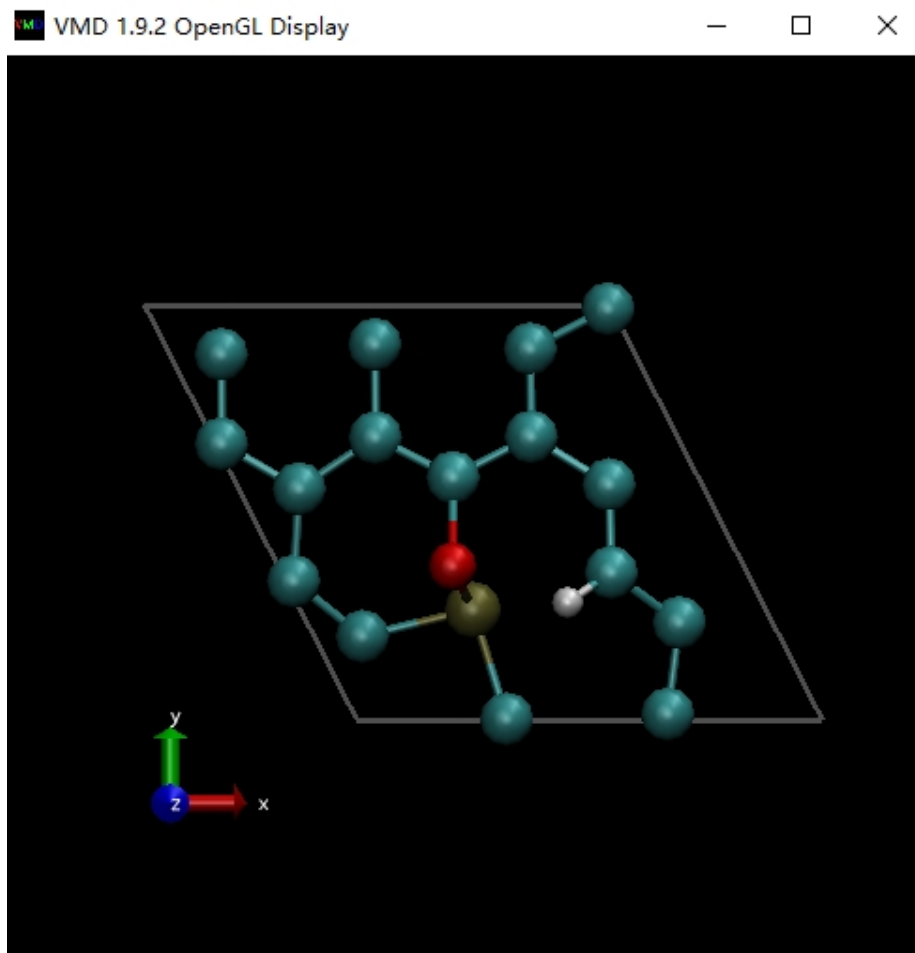
vaspkit 最近也增加了几个比较特色的功能，其中几个是与催化相关。功能5中包含了几个已经开发的催化相关小工具。如下：

```
===== Chemistry-Related Toolkits =====
501) Thermal corrections for Adsorbate
502) Thermal corrections for Gas
503) d-Band Center (experimental)
504) Convert NEB/POSCAR to PDB for Animation
```

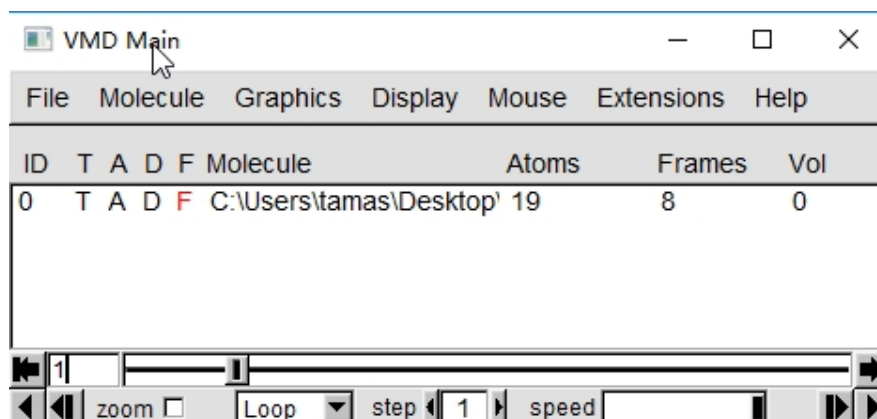
其中功能 501 和 502 已经介绍，503 是用来计算催化剂d带中心。d带中心的相关知识可以查看研之成理何政达的文章“d能带中心——最成功的描述符”（<https://www.wxwenku.com/d/102737820>）。功能 504 将 Nudged Elastic Band（一种过渡态的搜索方法）的 images 组合成多帧PDB文件，通过可视化该文件可以查看 VTST 脚本插值生成的路径是不是我们预期的能量路径（http://blog.sina.com.cn/s/blog_b364ab230102vghk.html）。VTST 的 nebmovie.pl 可以将 images 组合成多帧xyz结构文件，但是由于xyz文件不包含晶格信息，无法查看周期性的映像，若分子处于盒子边缘，可能无法查看完整的能量路径。以目录中的ORR反应 (/examples/neb_animation) 为例说明功能 504 的用法。启动 VASPKIT ,输入 5 选择功能 Catalysis-ElectroChem Kit , 在下一个界面输入 504 选择 TheConvert NEB-Path to PDB Format for Animation 。VASPKIT 将会从00~07目录里面读取POSCAR组合生成 NEB_*.pdb 。

提交任务前，我要检查一遍设想的对不对，运行一下504得到一个 NEB_initial.pdb 文件。提交任务后，比如说算了30步，我想查看一下算的怎么样了，需要再运行一下504，得到一个 NEB_30.pdb 文件,同时提示你 NEB is still runing, NOW 30 step! 。如果任务算完了，我运行下504,得到 NEB_final.pdb 文件,同时提示你 NEB has finished 。如果NSW设置的100，跑了100步没有收敛，运行504同样会得到得到 NEB_100_end.pdb 文件，但是会提示你 NEB has stopped, but has reached NSW step, NOT converged! 。

启动VMD，将 NEB.pdb 拖入VMD，切换显示方式，在VMD主窗口选择菜单 Display ,选择 Orthographic 正交显示模式。然后在VMD主窗口选择菜单 Graphics , 再选择 Representations , Drawing Methods 选择 CPK 。默认是不显示盒子边界的，在VMD主窗口选择菜单 Extensions ,选择 Tk Console ,在 VMD TkConsole 窗口中输入 pbc box -color white , 就可以显示完整的体系，如下



如果分子处于边界，为了查看完整的振动，可以开启周期性。在 **Representations** 面板里选择 **Periodic**，选择在x, y, z方向上是否显示周期性。



主窗口的底栏可以为动画功能栏，点击最右下角的小箭头就可以播放多帧动画。通过查看振动方向，可以判断 **nebmake.pl** 线性插的点是否合理。

李强提出可以实时通过显示每个Image中成键原子间的键长来判断插值的点是否合理。在VMD主窗口选择菜单 **Mouse** → **Label** → **2**，然后去模型界面上，点与NEB路径中最相关的2个原子，就可以查看NEB路径中，原子间距离随着IMAGE结构的变化了。

主功能4包含了几个结构操作的小工具。

```
===== Structure Operations =====
401) Build Supercell
402) Fix atoms (FFF) by Layers
```

```

403) Fix atoms (FFF) by Heights
404) Apply Random-Displacement on Atomic-Positions
405) Convert XDATCAR to PDB Format for Animation
409) Remove Spurious Lattice-Distortion after Optimization

```

功能 401 用于结构扩胞，新版本进行了改进，在扩胞后能够保留原有结构中的 **Selective Information**，也就是原子的位置限制信息。以纤锌矿ZnO的0001面结构为例。在优化过程中固定了底部的三层（Zn-O双层）和钝化氢，而放开表面的三层（Zn-O双层）弛豫模拟表面。扩胞时，在x,y方向上的同层原子的位置固定信息将会一致。

```

ZnO-1811117\(\0\0\1)
1.0000000000000000
 3.2890999317000000  0.0000000000000000  0.0000000000000000
-1.6445499659000000  2.8484440965000002  0.0000000000000000
 0.0000000000000000  0.0000000000000000  31.0000000000000000
O    Zn    H
 6     6     1
Selective dynamics
Direct
0.6666700244773196  0.3333300053761477  0.1505069039677451  F  F  F
0.6666716924670117  0.3333278011868069  0.3220708624919105  T  T  T
0.6666726846730975  0.3333236596434402  0.4952603515620634  T  T  T
0.3333300053138402  0.6666700242891679  0.0649169839032240  F  F  F
0.3333300053138402  0.6666700242891679  0.2361085000000003  F  F  F
0.3333199694428693  0.6666773648761363  0.4080366153030212  T  T  T
0.6666700244773196  0.3333300053761477  0.0855899113548375  F  F  F
0.6666700244773196  0.3333300053761477  0.2567814361612903  F  F  F
0.6666745852439349  0.3333222632901633  0.4277261402910583  T  T  T
0.3333300053138402  0.6666700242891679  0.1711915073870998  F  F  F
0.3333495480118175  0.6666503610072737  0.3422927302063438  T  T  T
0.3333226658022473  0.6666735134936482  0.5114804524358304  T  T  T
0.3353480398005857  0.6659931540629387  0.0310253291612881  F  F  F

```

功能 402, 403 在表面模拟中非常有用。功能 402 会自动根据原子的Z方向坐标进行分层，提示用户输入需要固定的底部几层原子，就会输出底部固定，表面放开的结构文件。

同样以纤锌矿ZnO的0001面为例，我们想固定底部4层（Zn-O双层），只放开表面两层。启动 **VASPKIT**，输入 4 选择功能 **Structure Manipulator**，在下一个界面输入 402 选择 **Fix atoms (FFF) by Layers**。

```

+-----+
|               Selective Dynamics is Activated!               |
+-----+
Found 7 layers, choose how many layers to be fixed

```

提示CONTCAR在Z方向有7层原子，我们选择5层（包含最后一层钝化氢），就会生成 **CONTCAR_fix**。可以看到已经达到了我们的需求。

```

1.6445664829999989  0.9494718860000013  4.6657140230000982  F  F  F
1.6445755940842863  0.9494656074898858  9.9841967372492260  F  F  F
1.6445856685242579  0.9494538105351326  15.3530708984239652  T  T  T
-0.0000164679999908  1.8989722949999921  2.0124265009999438  F  F  F
-0.0000164679999908  1.8989722949999921  7.3193635000000095  F  F  F

```

| | | | |
|---------------------|--------------------|---------------------|-------|
| -0.0000615489445641 | 1.8989932042516069 | 12.6491350743936568 | T T T |
| 1.6445664829999989 | 0.9494718860000013 | 2.6532872519999624 | F F F |
| 1.6445664829999989 | 0.9494718860000013 | 7.9602245209999989 | F F F |
| 1.6445942160644029 | 0.9494498331008844 | 13.2595103490228077 | T T T |
| -0.0000164679999908 | 1.8989722949999921 | 5.3069367290000935 | F F F |
| 0.0000801471361600 | 1.8989162852407626 | 10.6110746363966584 | F F F |
| -0.0000463465581788 | 1.8989822338038955 | 15.8558940255107430 | T T T |
| 0.0077341959999959 | 1.8970442679999928 | 0.9617852039999312 | F F F |

有时候对于复杂的体系，很难通过选择层达到我们的目的，在刘锦程的建议下，开发了功能 403，通过选择高度区间固定原子。通过在其他可视化软件中确定需要固定的原子层所处的高度区间，在 VASPKIT 中选择高度区间固定原子。vaspkit.0.71/utilities/ 目录下有该功能的扩展脚本 POSCARtoolkit，可以实现对部分原子固定或弛豫的功能。

功能 405, Convert XDATCAR to PDB for Animation 与功能 504 相似，能够将分子动力学、普通优化，晶格优化过程中 XDATCAR 记录的离子步转化成可以可视化的多帧PDB文件。VMD, OVITO等可视化软件只能可视化分子动力学、普通优化的离子步，对于晶格优化 (ISIF=3) 的XDATCAR只能查看第一帧结构。而 VASPKIT 生成的 XDATCAR.pdb 同样可以由VMD查看离子步的优化过程。

5. VASPKIT的引用和手册

现阶段 vaspkit 的手册不是太完善，开发者正在努力开发。但是可以在以下QQ群里

(331895604 , 364586948 , 217821116) 找到开发者交流，欢迎大家使用 vaspkit，并及时反馈BUG。群 331895604 是 vaspkit 专用讨论群。

vaspkit 的下载地址: <https://sourceforge.net/projects/vaspkit/>，最新版会发布在以上三个群里和我的Github Repository (https://github.com/tamaswells/VASP_script)。引用参考: V. Wang, N. Xu, VASPKIT: A Pre- and Post-Processing Program for the VASP Code. <http://vaspkit.sourceforge.net>.

本文档由 浙江大学 的 许楠 同学撰写，邮箱地址为 tamas@zju.edu.cn。

开发不易，你的打赏是对开发者的鼓励。

