

VASP 算例 举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

VASP 算例举要

北京市计算中心 云平台事业部 姜骏

2023.11.23-24

输入文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

VASP 要求所有的计算都在指定的计算目录下进行

- 准备计算所必需的四个输入文件: 文件名必须是INCAR、KPOINTS、POSCAR和POTCAR
- INCAR 是 VASP 计算的核心控制文件

对于 Pt 的计算, INCAR 的设置:

```
Pt-atom      # title
ISMEAR = 0   # Gaussian smearing
SIGMA = 0.1  # broadening of Fermi level, 0.1~0.2
              # for transition metals (eV)
ISPIN = 2    # spin-polarized run for a single atom
ISYM = 0     # symmetry off
```

Fig.: VASP 计算的主要输入控制文件 INCAR.

对于原子/分子计算, 只需要确定少量参数, 其余的参数都采用软件推荐的默认值。

INCAR 参数

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

计算设置的参数，说明如下：

- *ISMEAR*: 设定 Fermi 能级的展宽方法

引入展宽为的是加速收敛。展宽值由参数 *SIGMA* 确定

- *ISPIN*: 因为 Pt 原子的价电子态是 $5d^96s^1$ ，含有未成对电子，因此计算需要考虑自旋极化

相比于非自旋极化的计算量加倍，即两种自旋 (spin-up/spin-down) 下的电荷密度都要计算

- *ISYM*: 控制对称性的计算参数

KPOINTS 参数

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

KPOINTS 是描述不可约 Brillouin 区 (Irreducible Brillouin Zone, IBZ) 的 \vec{k} -点分布的文件

```
k-points # title, make sure no empty line between entities
0       # automatic k-point mesh generation
G       # Γ (gamma)-point centered
1 1 1   # only a single k-point is needed for atoms, molecules, and clusters
0 0 0   # shift
```

Fig.: VASP 计算的 IBZ 中的 \vec{k} 点分布文件 KPOINTS.

因为计算的是单原子体系，无需考虑 Bloch 定理的影响，因此只需要取一个 \vec{k} 点 (Γ 点)

POSCAR 参数

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

POSCAR 是描述计算对象结构的文件

```
Pt-atom          # title, make sure no empty line between entities
10              # lattice parameter (Å) of a supercell
1.000000 0.000000 0.000000  # unit lattice vector
0.000000 1.000000 0.000000  # unit lattice vector
0.000000 0.000000 1.000000  # unit lattice vector
1               # number of atoms
Direct          # direct coordinates considering each side of supercell as 1
0.500000 0.500000 0.500000  # atom positions
```

Fig.: VASP 计算对象的结构文件 POSCAR.

VASP 中所有的计算对象必须是周期体系，因此对于单原子体系，可以将原子置于一个大的超晶胞 ($10 \times 10 \times 10$) 中心，以此确保原子间相互作用足够小

POTCAR 参数

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

```
PAW_PBE Pt 04Feb2005
10.00000000000000
parameters from PSCTR are:
VRHFIN =Pt: s1d9
LEXCH = PE
EATOM = 729.1176 eV, 53.5886 Ry

TITEL = PAW_PBE Pt 04Feb2005
LULTRA = F use ultrasoft PP ?
IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
RPACOR = 2.330 partial core radius
POMASS = 195.080; ZVAL = 10.000 mass and valenz
RCORE = 2.600 outmost cutoff radius
RWIGS = 2.750; RWIGS = 1.455 wigner-seitz radius (au A)
ENMAX = 230.283; ENMIN = 172.712 eV
ICORE = 3 local potential
LCOR = T correct aug charges
LPAW = T paw PP
EAUG = 358.966
DEXC = 0.000
RMAX = 2.658 core radius for proj-oper
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
RDEP = 2.761 radius for radial grids
RDEPT = 2.203 core radius for aug-charge
.....
End of Dataset
```

输出文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

正常结束的 VASP 计算，会产生 13 个输出文件

CHG	CONTCAR	EIGENVAL	INCAR	OSZICAR	PCDAT	POTCAR	vasprun.xml	XDATCAR
CHGCAR	DOSCAR	IBZKPT	KPOINTS	OUTCAR	POSCAR	REPORT	WAVECAR	

Fig.: VASP 运行结束后的文件.

OSZICAR 文件存储的是 VASP 迭代循环过程中的能量变化情况

```
.....
DAV: 30   -0.569376921477E+00   -0.64970E-03   -0.32911E-04   40   0.868E-02   0.307E-01
DAV: 31   -0.569004261813E+00   0.37266E-03   -0.22420E-04   32   0.633E-02   0.276E-01
DAV: 32   -0.570740125272E+00   -0.17359E-02   -0.18450E-04   40   0.593E-02   0.303E-01
DAV: 33   -0.571821205041E+00   -0.10811E-02   -0.28996E-04   40   0.694E-02   0.328E-01
DAV: 34   -0.566621131231E+00   0.52001E-02   -0.35254E-04   40   0.103E-01   0.268E-01
DAV: 35   -0.571369499090E+00   -0.47484E-02   -0.48064E-04   40   0.999E-02   0.319E-01
DAV: 36   -0.56847750100E+00   0.27217E-02   -0.18874E-04   32   0.818E-02   0.286E-01
DAV: 37   -0.570753470299E+00   -0.21057E-02   -0.12252E-04   32   0.501E-02   0.313E-01
DAV: 38   -0.568695751451E+00   0.20577E-02   -0.75556E-05   32   0.480E-02   0.292E-01
DAV: 39   -0.569850401153E+00   -0.11546E-02   -0.91838E-05   32   0.339E-02   0.304E-01
DAV: 40   -0.566922774824E+00   0.29276E-02   -0.23934E-04   40   0.655E-02   0.270E-01
DAV: 41   -0.569851604976E+00   -0.29288E-02   -0.10344E-04   32   0.741E-02   0.285E-01
DAV: 42   -0.569861168080E+00   -0.95631E-05   -0.50304E-05   24   0.214E-02
1 F= -.56986117E+00 E0= -.52177331E+00 d E =-.961757E-01 mag= 1.9986
```

Fig.: VASP 的输出文件 OSZICAR(部分).

OSZICAR

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

各列参数的含义

- 第一列 : 表示矩阵迭代化的方法
- 第二列 N: 统计两个离子步计算间的电子步迭代次数
- 第三列 E: 当前的基态总能
- 第三列 dE: 两次电子步迭代之间的基态总能变化
- 第四列 d eps: 两次电子步迭代的能量本征值的改变
- 第五列 ncg: 完成一次迭代时, Hamiltonian 算符 **H** 作用于轨道的次数
- 第六列 rms: 每次迭代开始时全部占据轨道的初始残矢 (residual vector)—— $\mathbf{R} = (\mathbf{H} - \varepsilon)\mathbf{S}|\phi\rangle$ ——之和
该值表明轨道的收敛情形的优劣
- 第七列 rms(c): 一次迭代前后的电荷密度差

OSZICAR

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

Pt 的原子构型为 ($[Xe]4f^{14}5d^96s^1$)

最后一行 E_0 的值 (-0.522eV) 就是当前参数设置下，单个 Pt 原子在真空中的基态能量

- E_0 不是原子的绝对能量，而是 Pt 原子相对于 PAW 势的能量
- mag 的值 ($1.9986\mu_B$) 表示自旋极化计算的原子磁矩
- 磁矩来自原子中两个未成对电子：

$$mag = \mu_B [\rho_\uparrow - \rho_\downarrow]$$

OUTCAR

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

OUTCAR 文件是 VASP 运行过程中最重要的输出文件

文件不仅包括输入文件的既有信息，还有计算体系的对称性分析， \vec{k} 空间布点和具体位置，平面波基信息和最近邻原子的距离等基本信息；此外记录了每一步离子弛豫和电子弛豫的计算信息

OUTCAR 的文件结构为：

- VASP 版本和基本计算环境和计算资源信息
- 读入 INCAR、POTCAR、POSCAR
- 最近邻原子和对称性分析信息
- 关于计算过程的详尽的控制参数信息（含默认值）
- 晶格正空间和 \vec{k} -空间信息与原子坐标
- 平面波基信息（截断能和平面波数目）
- 非局域赝势信息
- 每个电子步计算的信息

OUTCAR

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

■ 每个电子步迭代的时间和能量信息

```

POTLOK: cpu time    0.0479: real time    0.2115
SETDIJ: cpu time    0.0012: real time    0.0050
EDDAV: cpu time    0.0251: real time    0.1079
DOS:   cpu time    0.0003: real time    0.0013
-----
LOOP:  cpu time    0.0750: real time    0.3262

eigenvalue-minimisations : 16
total energy-change (2. order) : 0.3844697E+02  (-0.9672571E+02)
number of electron      6.0000000 magnetization
augmentation part       6.0000000 magnetization

Free energy of the ion-electron system (eV)
-----
alpha Z      PSCENC =      0.27135287
Ewald energy  TEWEN =     -91.92708002
-Hartree energ DENC =    -281.84385691
-exchange     EXHF =      0.00000000
-V(xc)+E(xc) XCENC =     26.11948841
PAW double counting = 245.99840262      -247.84808825
entropy T*S   EENTRO =    -0.08636665
eigenvalues    EBANDS =   -44.50008162
atomic energy   EATOM =   432.26319604
Solvation Ediel_sol =   0.00000000
-----
free energy    TOTEN =    38.44696648 eV
energy without entropy = 38.53333313  energy(sigma->0) = 38.49014980

```

OUTCAR

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

■ 能量本征值信息

```
E-fermi : -8.8431      XC(G=0): -0.8043      alpha+bet : -0.1463

k-point      1 :      0.0000      0.0000      0.0000
band No. band energies      occupation
          1   -23.8439      2.00000
          2    -8.9040      1.33333
          3    -8.9040      1.33333
          4    -8.9040      1.33333
          5    -0.4676      0.00000
          6     1.8633      0.00000
          7     1.8633      0.00000
          8     1.8633      0.00000
```

Fig.: VASP 的输出文件 OUTCAR 电子步迭代完成能量本征值信息示例.

OUTCAR

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

■ 原子的受力与应力张量和晶胞信息

```
FORCE on cell ==STRESS in cart. coord. units (eV):
Direction   XX      YY      ZZ      XY      YZ      ZX
Alpha Z     0.27135    0.27135    0.27135
Ewald      -30.64236   -30.64236   -30.64236    0.00000    0.00000    0.00000
Hartree     93.90244    93.90244    93.90244   -0.00000   -0.00000   -0.00000
E(xc)      -27.93035   -27.93035   -27.93035    0.00000    0.00000    0.00000
Local       -147.86211   -147.86211   -147.86211    0.00000   -0.00000   -0.00000
n-local     -20.54942   -20.54942   -20.54942   -0.00000   -0.00000   -0.00000
augment     5.55366     5.55366     5.55366   -0.00000   -0.00000    0.00000
Kinetic    126.50998   126.50998   126.50997   -0.00000    0.00000   -0.00000
Fock        0.00000     0.00000     0.00000    0.00000    0.00000    0.00000
Total       -0.74681    -0.74681    -0.74681    0.00000   -0.00000    0.00000
in kB      -2.33695    -2.33695    -2.33695    0.00000   -0.00000    0.00000
external pressure =           -2.34 kB  Pulley stress =          0.00 kB
```

VOLUME and BASIS-vectors are now :

```
energy-cutoff :      400.00
volume of cell :    512.00
direct lattice vectors      reciprocal lattice vectors
 8.000000000  0.000000000  0.000000000    0.125000000  0.000000000  0.000000000
 0.000000000  8.000000000  0.000000000    0.000000000  0.125000000  0.000000000
 0.000000000  0.000000000  8.000000000    0.000000000  0.000000000  0.125000000
```

length of vectors

```
 8.000000000  8.000000000  8.000000000    0.125000000  0.125000000  0.125000000
```



OUTCAR

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

■ 体系基态总能和自由能信息

```
FREE ENERGIE OF THE ION-ELECTRON SYSTEM (eV)
-----
free energy TOTEN = -0.31463722 eV
energy without entropy= -0.00611258 energy(sigma->0) = -0.16037490
```

Fig.: VASP 的输出文件 OUTCAR 基态总能和自由能信息.

文件末尾记录的全部计算过程运行时间和计算资源使用情况

Total CPU time used (sec):	46.453
User time (sec):	45.365
System time (sec):	1.088
Elapsed time (sec):	47.978
Maximum memory used (kb):	183676.
Average memory used (kb):	0.
Minor page faults:	439356
Major page faults:	164
Voluntary context switches:	178

Fig.: VASP 的输出文件 OUTCAR 最后部分.

其余数据文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

除 OSZICAR 和 OUTCAR 外，还有三个重要的输出文件：

- CHGCAR: 存储体系的电荷密度
- CONTCAR: 存储体系经结构弛豫后得到的原子位置和晶胞参数
- WAVECAR: 存储体系最终的波函数文件 (非格式输出的二进制文件)

断点续算

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

VASP 计算因故结束后，可以从中断计算位置继续完成计算，从而节省时间。

执行断点续算的时候，除了需要将 CONTCAR 的内容复制到 POSCAR 中，还要对 INCAR 文件作必要的修改并增添如下内容：

```
Pt-atom      # title
ISMEAR = 0   # Gaussian smearing
SIGMA = 0.1  # broadening of Fermi level, 0.1~0.2 for transition metals (eV)
ISPIN = 2    # spin-polarized run for a single atom
ISYM = 0     # symmetry off
##### ADDED FOR CONTINUOUS RUN #####
ISTART = 1   # 0: new run, 1: continuous run
ICHARG = 1   # 1: use CHGCAR file, 2: use atomic charge density from PP
```

Fig.: VASP 断点续算的输入控制文件 INCAR.

再次运行 VASP，程序除了读取原来四个输入文件的内容，还将读取 CHGCAR 和 WAVECAR 的内容。

面心立方晶胞的结构

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

面心立方 (Face-centered Cubic, FCC) 结构的 Pt 晶体，晶胞参数为 $a_0 = 3.975 \text{ \AA}$ 。每个面心立方中含有 4 个 Pt 原子

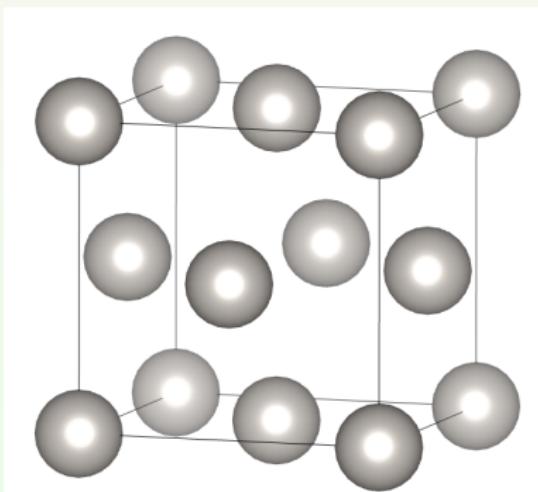


Fig.: FCC-Pt 的空间结构.

面心立方晶胞的 POSCAR

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

```
Pt-FCC
3.975                                     # FCC lattice parameter (A) with unit lattice
1.000000 0.000000 0.000000               # vectors in x, y, z
0.000000 1.000000 0.000000
0.000000 0.000000 1.000000

4                                         # no. of atoms
Selective dynamics                      # atoms are allowed to relax selectively
Direct                           # direct lattice with atom
0.000000 0.000000 0.000000 F F F # positions in x, y, z
0.510000 0.500000 0.000000 T T T # F: false (fixed)
0.500000 0.000000 0.500000 T T T # T: true (free to move)
0.000000 0.500000 0.500000 T T T
```

Fig.: 用于 VASP 计算的 FCC-Pt 的结构文件 POSCAR.

本算例中，晶胞中第一个 Pt 原子位置固定，其余三个原子允
许在各个维度方向自由移动

注意到第二个 Pt 原子在 x 方向上偏移面心立方位置 0.01 结构弛豫时，如要求保持面心立方
对称性，可以预见，经过结构弛豫后，晶胞将回到正常的面心立方位置

INCAR

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

```
Pt-FCC      # title
# Electronic Relaxation:
ENCUT = 400      # sets PW cutoff (eV)
PREC = normal    # default, NGX=1.5G cut , NGXF=2NGX
EDIFF = 1E-04    # energy-stopping criterion for electronic minimization (eV)
ALGO = Fast      # 5 initial steps of blocked Davidson followed by RMM-DIIS algorithms
# DOS related values:
ISMEAR = 1       # smearing by Methfessel/Paxton method for metals
SIGMA = 0.10     # broadening parameter (eV)
# ISPIN = 2       # spin-polarization switched off
# Ionic Relaxation:
NSW = 100        # max number of steps for structural relaxation
IBRION = 1        # ionic relaxation using quasi-Newton method
EDIFFG = -0.02   # stopping criterion by force on atoms (eV/A)
ISIF = 1          # moves ions at fixed shape and volume of lattice, calculate forces only
ISYM = 0          # no symmetry, 1 (on) is default for PAW
POTIM = 0.2       # scaling constant for the forces
```

Fig.: FCC-Pt 的输入控制文件 INCAR.

对含有偶数个相同原子的晶格，自旋电子密度趋于相同，忽略自旋部分贡献

KPOINTS

→ 空间布点数为 $9 \times 9 \times 9$, 布点方案由 Monkhorst-Pack 方法生成, 这是对于金属和导体非常适用的布点方法

```
k-points
0          # auto mesh
M          # Monkhorst-Pack method
9 9 9     # for a single FCC cell
0 0 0     # shift
```

Fig.: VASP 计算 FCC-Pt 的输入文件 KPOINTS.

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

结构弛豫: CONCAR

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

CONTCAR 文件记录的是结构弛豫完成时晶体中原子的位置

```

Pt
4
Selective dynamics
Direct
 0.0000000000000000  0.0000000000000000  0.0000000000000000  F  F  F
 0.5012413344969424  0.4999999925572596 -0.0000000118733580  T  T  T
 0.5007909494376451 -0.0000000777832089  0.499999758077994  T  T  T
 0.0015146705113391  0.4999999412841963  0.499999945079462  T  T  T

 0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00
 0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00
 0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00
 0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00

```

Fig.: VASP 计算中记录 FCC-Pt 弛豫后结构的文件 CONTCAR.

显然, 结构弛豫后, 第二个原子由起始位置 (0.510000, 0.500000, 0.000000) 弛豫到 FCC 结构要求的原子位置 (存在一定的数值误差)

从 OUTCAR 中提取信息

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

离子步弛豫过程中体系总能量收敛情况

```
.....  
energy without entropy = -24.38663387 energy(sigma->0) = -24.38645813  
energy without entropy = -24.38665479 energy(sigma->0) = -24.38647906  
energy without entropy = -24.38667682 energy(sigma->0) = -24.38649936  
energy without entropy = -24.38669068 energy(sigma->0) = -24.38651322  
energy without entropy = -24.38673443 energy(sigma->0) = -24.38655505  
energy without entropy = -24.38674270 energy(sigma->0) = -24.38656332
```

Fig.: VASP 计算 FCC-Pt 的弛豫过程的基态总能收敛情况.

离子步迭代收敛时的基态能量 E_0 的值为 -24.387 eV , 换言之, 当面心立方的晶胞参数为 3.975\AA 时, 体系中 Pt 原子的基态能量为 $-24.387/4 = -6.097\text{eV/atom}$, 比孤立原子 Pt 的基态能量要低

能量收敛测试

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

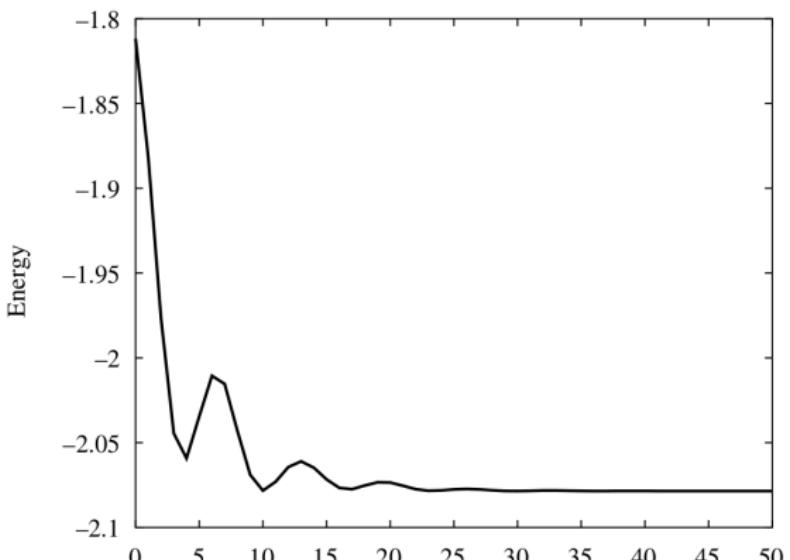
Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算



截断能收敛测试

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算
其他计算

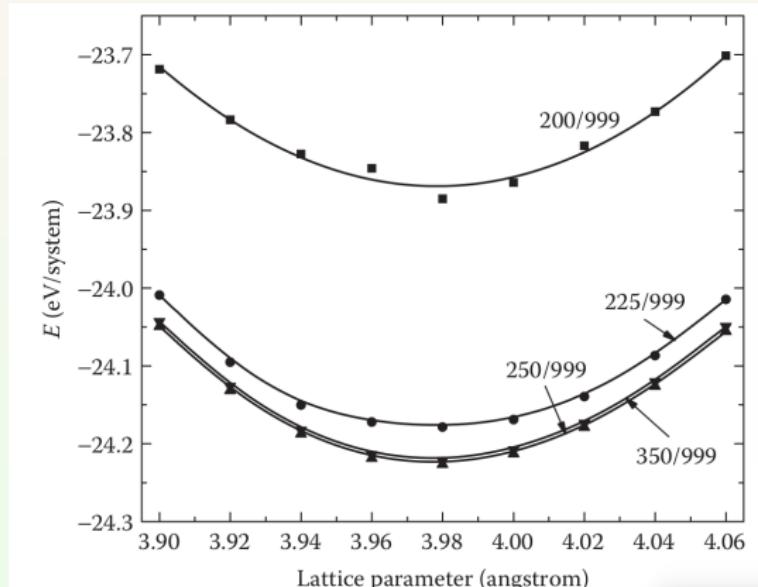


Fig.: FCC-Pt 截断能收敛测试: 不同截断能下的基态总能曲线 (\vec{k} -点数目 $9 \times 9 \times 9$).

不难预见，随着截断能的增加，计算时长将会增加 (\vec{k} 点增加的情形类似)

\vec{k} 点收敛测试

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

一旦确定合适的 ENCUT，可用类似的方式确定 \vec{k} 点数目

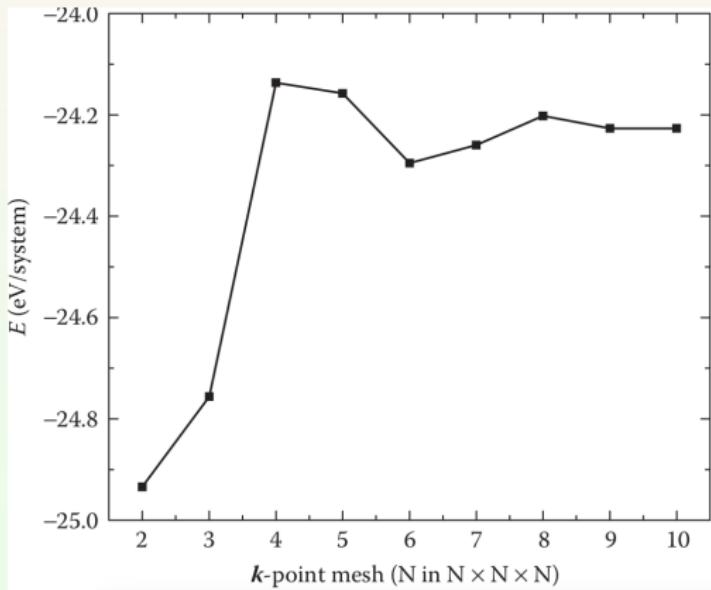


Fig.: FCC-Pt 截断能收敛测试: 基态总能随 \vec{k} -点变化的曲线 (截断能 ENCUT=250 eV).

Si 的初基原胞: FCC

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

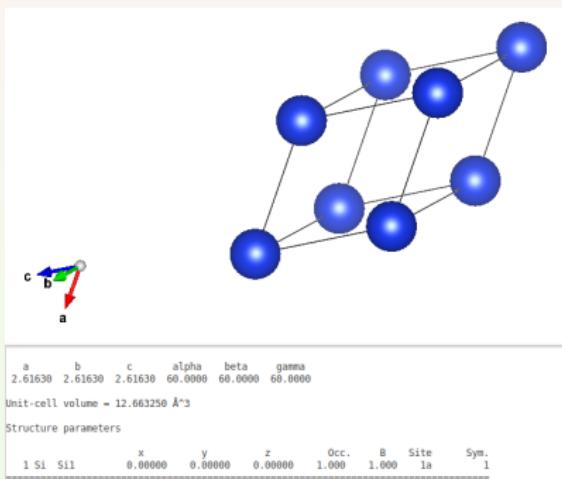
Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算



```

cubic      #diamond comment line
3.7        #universal scaling factor
0.5 0.5 0.0 #first Bravais lattice vector
0.0 0.5 0.5 #second Bravais lattice vector
0.5 0.0 0.5 #third Bravais lattice vector
1           #number of atoms per species
direct      #direct or cart (only first letter is significant)
0.0 0.0 0.0  #positions
  
```

Si 的初始计算: 输入文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

```

Automatic mesh
0          # number of k-points = 0 ->automatic generation scheme
Gamma      # generate a Gamma centered grid
10 10 10   # subdivisions N_1, N_2 and N_3 along recipr. l. vectors
0. 0. 0.   # optional shift of the mesh (s_1, s_2, s_3)

SYSTEM = Si
# electronic degrees
ENCUT = 120
LREAL = A           # real space projection
PREC = Normal      # chose Low only after tests
EDIFF = 1E-5        # do not use default (too large drift)
ISMEAR = -1 ; SIGMA = 0.172 # Fermi smearing: 2000 K 0.086 10-3
ALGO = Very Fast   # recommended for MD (fall back ALGO = Fast)
MAXMIX = 40         # reuse mixer from one MD step to next
NCORE= 4            # one orbital on 4 cores
ISYM = 0            # no symmetry
NELMIN = 4          # minimum 4 steps per time step, avoid breaking after 2 steps
# LREAL = .FALSE.
# MD (do little writing to save disc space)
IBRION = 0 ; NSW = 100 ; NWRITE = 0 ; LCHARG = .FALSE. ; LWAVE = .FALSE.
TEBEG = 2000 ; TEEND = 2000
# canonic (Nose) MD with XDATCAR updated every 50 steps
SMASS = 3 ; NBLOCK = 50 ; POTIM = 1.5
# micro canonical MD with temperature scaling every 50 steps
# good for equilibration but usually better to use Nose thermostat
#SMASS = -1 ; NBLOCK = 50 ; POTIM = 1.5

```

Si 的静态计算

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

静态计算: 确定基态电荷密度

材料电子学性质计算的起点

```
Si-diamond
5.470
0.5000000000000 0.5000000000000 0.0000000000000
0.0000000000000 0.5000000000000 0.5000000000000
0.5000000000000 0.0000000000000 0.5000000000000
2
Cartesian
0.0000000000000 0.0000000000000 0.0000000000000
0.2500000000000 0.2500000000000 0.2500000000000
```

Fig.: Si 的初基原胞的 POSCAR 文件.

Si 晶胞是金刚石结构, 晶胞参数 $a_0 = 5.47\text{\AA}$ 由结构弛豫确定

静态计算完毕, 可以从文件 OSZICAR 得到体系的基态能量, 电荷密度则保存到文件 CHGCAR 中

静态计算: Si 的态密度

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

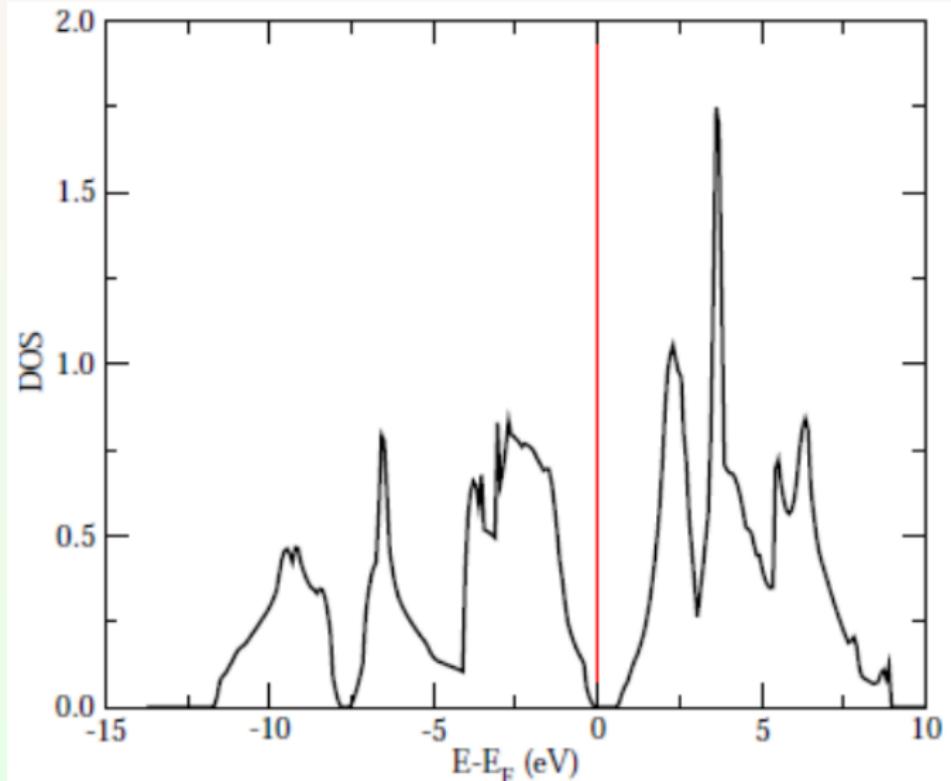
Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算



能带计算与 \vec{k} 点选择

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

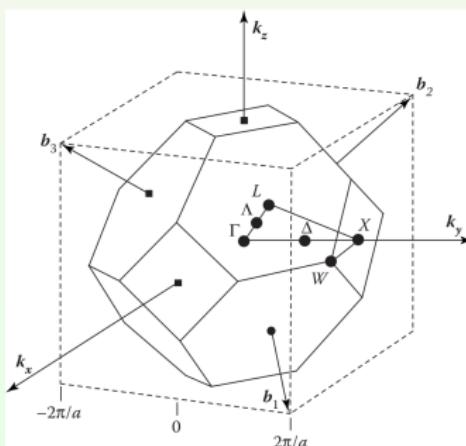
Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

Tab.: FCC 的第一 Brillouin 区中高对称性点的列表

Points	Reciprocal coordinates (unit of b_1, b_2, b_3)	Cartesian coordinates unit of $2\pi/a$
Γ	0 0 0	0 0 0
X	1/2 0 1/2	0 1 0
W	3/4 1/2 1/4	0 1/2 1
L	1/2 1/2 1/2	1/2 1/2 1/2
Δ	1/4 0 1/4	0 1/2 0
Λ	1/4 1/4 1/4	1/4 1/4 1/4



Si 能带计算

VASP 算例 举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

由 Brillouin 区 \vec{k} 点连线, 确定 KPOINTS 文件的 \vec{k} 点分布:
沿 \vec{k} 点路线 W – L – Γ – X – W 共计 80 个 \vec{k} 点 (20 点/连线 \times 4 组连线)

```

k-points          # for band structure
20               # calculates energies for 20 points per each line
Line mode
Rec              # positions of high-symmetry k-points in the first BZ
0.75 0.5 0.25   # line starting at W to L
0.5 0.5 0.5
0.5 0.5 0.5     # line starting at L to G
0 0 0
0 0 0           # line starting at G to X
0.5 0.5 0
0.5 0.5 0       # line starting at X to W
0.75 0.5 0.25

```

Fig.: Si 的能带计算时 KPOINTS 的设置.

```

.....
ISTART = 1
ICHARG = 11
NBANDS = 8      # number of bands
.....

```

Fig.: Si 的能带计算中的 INCAR 设置.

Si 能带

VASP 算例
举要

原子/分子计算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

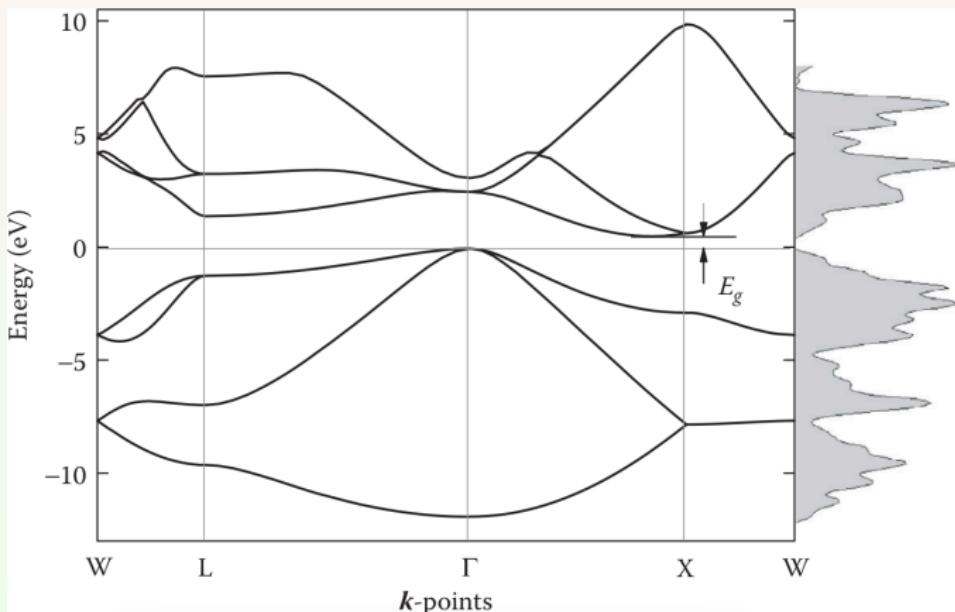


Fig.: Si 的能带和相应的态密度图, 从能带图看出 Si 是间接带隙半导体.

Si 是半导体, 带隙 $E_g = 0.61\text{eV}$ (该值仅为实验测得带隙的 $1/2$, 因 DFT 先天不足, 低估带隙)

Si 的能带可视化: p4vasp

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

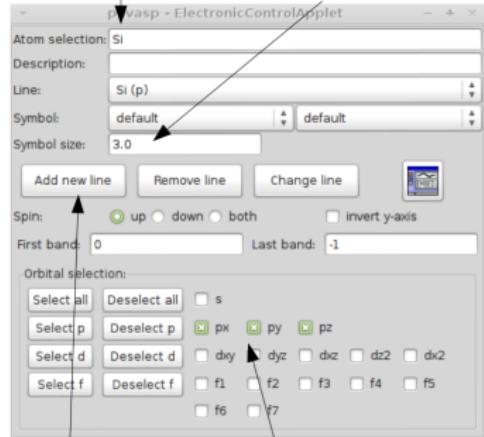
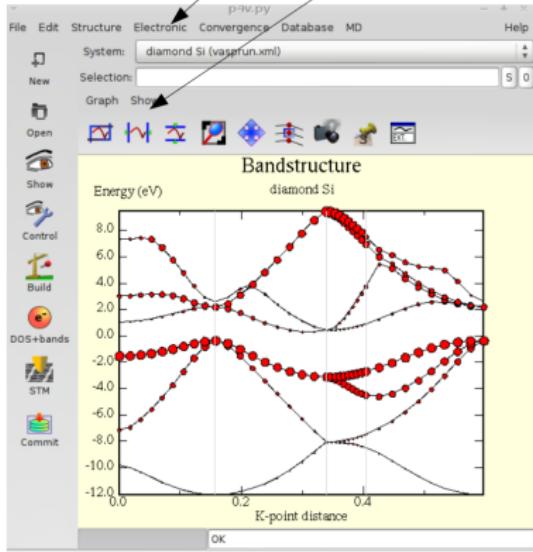
Start p4vasp:
> p4v [vasprun.xml]

Step 1.) go to:
Electronic/Local DOS+bands control

Step 2.) Go to: Show/Bands

Step 3.) select atoms: "all", "Si", "1", "2", ...

Step 4.) adjust symbol size



Step 5.) select orbital character
Step 6.) and "add new line"

Si 能带与本征值

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

由 OUTCAR 可知 Fermi 能级为 5.6980eV

```
.....          # a series of 80 data sets starts from here
0.7500000E+00 0.5000000E+00 0.2500000E+00 0.1250000E-01
1 -1.975362           # E at band 1 and k-points W
2 -1.975360
3 1.856500
4 1.856511
5 9.908947
6 9.908990
7 10.556935
8 10.556951
.....
0.7500000E+00 0.5000000E+00 0.2500000E+00 0.1250000E-01
1 -1.975362
2 -1.975360
3 1.856500
4 1.856511
5 9.908947
6 9.908990
7 10.556935
8 10.556951
```

Fig.: VASP 计算 Si 的能量本征值文件 EIGENVAL(部分).

Pt 超晶胞内聚能计算: 输入文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

计算中不再要求输出电荷密度和波函数到 CHGCAR 和 WAVECAR, 设置控制参
数 **ISYM**=1

```
.....  
LCHARG =.FALSE.  
LWAVE =.FALSE.  
.....  
ISYM = 1 # use symmetry  
.....
```

Fig.: 计算 Pt 超晶胞时 INCAR 文件的修改部分.

```
k-points  
0  
M  
5 5 5 #IBZKPT = 10  
0 0 0
```

Fig.: 计算 Pt 超晶胞时的 KPOINTS 文件.

Pt 超晶胞内聚能计算: 输入文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

```
Pt-bulk-100-222
3.97700000000000
2.000000000000000 0.000000000000000 0.000000000000000
0.000000000000000 2.000000000000000 0.000000000000000
0.000000000000000 0.000000000000000 2.000000000000000
32
Selective dynamics
Direct
0.000000000000000 0.000000000000000 0.000000000000000 F F F
0.000000000000000 0.500000000000000 0.000000000000000 T T T
0.250000000000000 0.250000000000000 0.000000000000000 T T T
.....
0.750000000000000 0.000000000000000 0.750000000000000 T T T
0.750000000000000 0.500000000000000 0.750000000000000 T T T
```

Fig.: 计算 Pt 超晶胞时的 POSCAR 文件 (部分).

Pt 超晶胞内聚能计算: 运算输出

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

```
.....
reading WAVECAR
entering main loop
      N      E          dE          d eps      ncg      rms      rms(c)
DAV:  1   0.357949543295E+04   0.35795E+04   -0.12273E+05  3864   0.138E+03
DAV:  2   0.564646554651E+02  -0.35230E+04   -0.33960E+04  3840   0.534E+02
.....
RMM: 11   -0.193850977941E+03   0.12127E-02   -0.52223E-03  3840   0.300E-01   0.609E-03
RMM: 12   -0.193851010836E+03  -0.32895E-04   -0.45700E-04  2670   0.308E-02
1 F= -.19385101E+03 E0= -.19385695E+03 d E= -.193851E+03
```

Fig.: 计算 Pt 超晶胞时的迭代输出 OSZICAR 文件 (局部).

VASP 程序为快速收敛, 设定完成前五次电子步迭代后, 才开始电荷密度的迭代, 所以最初 5 次电子步迭代时, 没有 rms(c) 输出

根据同一行的 E_0 值 (0K 时 $\sigma \rightarrow 0$), 可以算出超晶胞中的单个原子 Pt 的能量为
 $-193.8569/32 = -6.058 \text{ eV/atom}$

不难看出, 该值比晶格参数为 3.975Å 时计算的 FCC-Pt 的原子能量 -6.056eV/atom 仅有微小变化

内聚能计算

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

内聚能 (Cohesive energy) E_{coh} :
体相的平均原子能量和自由原子能量 E_{atom} 的能量差

内聚能是衡量原子构成固体时原子间相互作用强弱的参数

内聚能可通过固体原子在平衡态附近的极小值扣除自由原子
能量得到:

$$E_{bulk} = -193.85695/32 = -6.058 \text{ eV/atom}$$

$$E_{coh} = E_{atom} - E_{bulk} = (-0.528) - (-6.058) = 5.53 \text{ eV/atom}$$

该值与文献记载的计算值 5.53 eV/atom^[6] 一致, 与实验值 5.45 eV/atom^[7] 的数值吻合

Pt 的空位生成能计算: 模型设计

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

室温条件下，金属体相内空位浓度约为 10^{-6} 量级

显然不可能为了模拟一个空位，就用 10^6 量级的超晶胞。合理的做法应该是选择合适尺度的超晶胞并设计原子空位，要求超晶胞间空位相互作用可以忽略，由此计算晶格中的空位能

POSCAR 文件将总的原子扣除位于 $(0.5, 0.5, 0.5)$ 处的 Pt 原子，产生空位

```
Pt-bulk-1v
.....
31
.....
(0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000 T T T)
.....
```

Fig.: 模拟 FCC-Pt 超晶胞中含有一个空位时 POSCAR 文件的修改部分。

Pt 的空位生成能计算

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

```
Pt-bulk-1v
.....
LCHARG =.TRUE.
LWAVE =.FALSE.

.....
ISYM = 0           # use no symmetry
.....
```

Fig.: FCC-Pt 超晶胞计算的 INCAR 文件修改部分.

与 Pt 超晶胞计算类似, 由 OSZICAR 文件可知, 含有 31 个 Pt 原子和一个空位的超晶胞基态能量是
 $-186.95325 \text{ eV/atom}$

Pt 的空位生成能计算

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算
其他计算

根据空位形成能 E_v^f 的定义可以有:

$$\begin{aligned} E_v^f &= E_v - \frac{N-1}{N} \times E_{\text{bulk}} \\ &= -186.95325 - \frac{31}{32}(-193.85695) \\ &= 0.846 \text{eV/atom} \end{aligned}$$

E_v 是含有一个空位的超晶胞基态总能, N 是理想超晶胞的原子个数, E_{bulk} 是理想晶体的总能 (算例中值是 -193.85695 eV)

计算结果与其他计算值 0.68 eV/vacancy 或通过正电子子湮灭测量的值 $1.35 \text{ eV/vacancy}^{[8]}$ 有不小的差别¹

由 CONTCAR 文件中可以看到空位附近原子的弛豫情况

¹ Mattsson 等发现, 只要引入体系的表面误差校正, 就能改善 Pt 的空位形成能, 结果为 $1.18 \text{ eV/vacancy}^{[9]}$ 。对于其他的材料, 比如 W^[10] 或 SiC^[11], 用 DFT 计算的缺陷形成能与实验值吻合得比较好。

CHGCAR 图示

VASP 将电荷密度写到 CHG 和 CHGCAR 文件，这两个文件的内容基本相同

```
unknown system          # CHGCAR-Pt-bulk-1v.txt
3.977000000000000
2.000000 0.000000 0.000000
0.000000 2.000000 0.000000
0.000000 0.000000 2.000000
31
Direct
0.000000 0.000000 0.000000
.....
80 80 80
0.19260317493E+04 0.18748881333E+04 .....
0.12059793082E+04 0.10387811087E+04 .....
.....
```

Fig.: 计算 FCC-Pt 超晶胞出现空位时的 CHGCAR 文件 (部分).

CHGCAR 图示

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

用开源软件如 VASPview² 或 VESTA³ 可将 CHGCAR 文件的电荷密度可视化

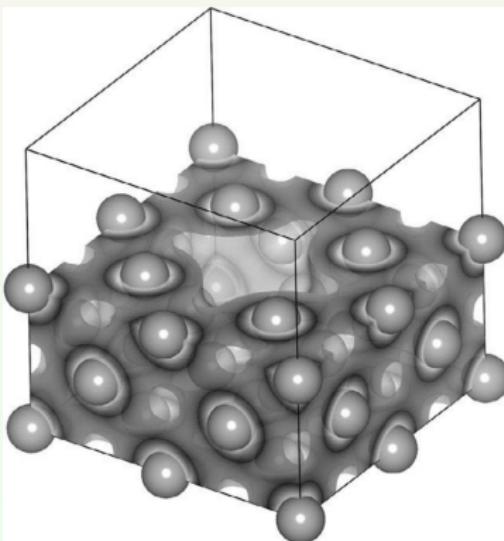


Fig.: 计算 FCC-Pt 超晶胞出现空位时的图像.

其它超晶胞-缺陷性质计算

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

类似地，间隙形成能 (the formation energies of an interstitial) E_{inter}^f 定义为

$$E_{\text{inter}}^f = E_{\text{inter}}^{\text{bulk}} - E^{\text{bulk}} - nE^{\text{atom}}$$

这里 $E_{\text{inter}}^{\text{bulk}}$ 和 E^{bulk} 是带有间隙的超晶胞和理想超晶胞的总能, n 是间隙处的原子数目, E^{atom} 是孤立原子的能量

进一步推广, 如果存在两个固相 A 和 B, 它们可以形成 AB 相, 则三个体相的能量差

$$\Delta H_{\text{AB}} = E_{\text{AB}}^{\text{bulk}} - E_{\text{A}}^{\text{bulk}} - E_{\text{B}}^{\text{bulk}}$$

定义为固体生成焓 (the formation enthalpy)

各种缺陷的形成能都可用简化模型来模拟

用户在构造包含缺陷的超晶胞时, 必须切记, 超晶胞要设计得足够大, 确保缺陷间的相互作用足够小

材料表面属性

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

体相材料的表面有很多基本性质，如

- 表面能 (surface energy)
- 功函数 (work function)
- 吸附能 (adsorption energy)
- 吸附原子迁移势垒 (barrier energy for transport of the adatom)

实际应用中，材料的表面性质具有特殊的重要性

- 表面能是表面形貌学研究 (向外/向内弛豫、重构、屈服分析) 和裂纹扩散到断裂研究的重要因素
- 功函数、吸附能/解吸能和势垒能量是研究表面氧化、薄膜表面和纳米结构的生长和稳定、腐蚀、钝化和催化反应的决定因素

Pt (111) 面 Slab: 输入文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

构建 Pt (111) 面 slab 并计算其基态总能、弛豫能和表面能的计算方案

```
# Starting parameters
NWRITE = 2                      # default, write-flag
ISTART = 0                       # 0-new, 1-cont
ICHARG = 2                        # charge density from: 0-wave, 1-file, 2-atom, >10-const
INIWAV = 1                         # default, fills wave-function arrays with random numbers

# Electronic Relaxation:
ENCUT = 400.0                    # default, or set as accurate for higher accuracy
PREC = Normal
NELM = 100
EDIFF = 1e-04
LREAL = Auto
ALGO = Fast

# Ionic Relaxation:
NSW = 50                          # max number of geometry steps
IBRION = 1                         # ionic relax: 0-MD, 1-quasi-Newton, 2-CG, 3-Damped MD
EDIFFG = -0.02                      # force (eV/A)-stopping criteron for geometry steps
ISIF = 1
ISYM = 0
POTIM = 0.20

# DOS related values:
ISMEAR = 1
SIGMA = 0.1
```

Fig.: 计算 Pt 表面时 INCAR 文件.

```
K-points for Pt-336 (Pt5layers+v7layers)-3.977
0
G
4 4 1      # IBZKPT = 10 including I-point
0 0 0
```

Fig.: 计算 Pt 表面时 KPOINTS 文件.

Pt (111) 面 Slab: 模型设计

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

Pt (111) 面 slab 的确定:

- 根据 FCC 立方晶格参数 a 与六方晶格 HCP 参数的关系:

$$a_{\text{HCP}} = \frac{a_{\text{FCC}}}{\sqrt{2}} = \frac{3.977}{\sqrt{2}} = 2.812 \text{ \AA}$$

确定 Pt 原子的最近邻原子间距离

- 在 FCC-Pt 体相划出沿 (111) 的重复单元

$$(a, 0, 0), \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}, 0 \right), (0, 0, c)$$

的 Pt 原子密堆积单胞, 这里 $a = 2.812 \text{ \AA}$, $c = \sqrt{8/3}a = 1.633a$

用 $3 \times 3 \times 6$ (含真空层) 的单胞堆积得到模拟 Pt (111) 表面的超晶胞, 构成模拟 FCC 中 (111) 表面的最小重复单元

为稳定 slab 模型, 最底层 (九个原子) 完全固定, 而紧邻底
层 (九个原子) 则只在 x 和 y 方向固定。其余三层则允许在
各方向弛豫

Pt (111) 面 Slab: 模型设计

VASP 算例 举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算
其他计算

```
Pt(111)-336 (Pt5layers+vtlayers)-3.977A
2.812
 3.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
 1.5000000000000000 2.5980762110000000 0.0000000000000000
 0.0000000000000000 0.0000000000000000 9.7979589711327009
45
Selective dynamics # F: false, T: true
Direct
 0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F
 0.3333333333333333 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F
 0.6666666666666667 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F
 0.0000000000000000 0.3333333333333333 0.0000000000000000 F F F
 0.3333333333333333 0.3333333333333333 0.0000000000000000 F F F
 0.6666666666666667 0.3333333333333333 0.0000000000000000 F F F
 0.0000000000000000 0.6666666666666667 0.0000000000000000 F F F
 0.3333333333333333 0.6666666666666667 0.0000000000000000 F F F
 0.6666666666666667 0.6666666666666667 0.0000000000000000 F F F
 0.1111111111111111 0.1111111111111111 0.0833333333333333 F F T
 0.4444444444444444 0.1111111111111111 0.0833333333333333 F F T
 0.7777777777777778 0.1111111111111111 0.0833333333333333 F F T
 0.1111111111111111 0.4444444444444444 0.0833333333333333 F F T
 0.4444444444444444 0.4444444444444444 0.0833333333333333 F F T
 0.7777777777777778 0.4444444444444444 0.0833333333333333 F F T
 0.1111111111111111 0.7777777777777778 0.0833333333333333 F F T
 0.4444444444444444 0.7777777777777778 0.0833333333333333 F F T
 0.7777777777777778 0.7777777777777778 0.0833333333333333 F F T
 0.2222222222222222 0.2222222222222222 0.1666666666666667 T T T
 0.5555555555555556 0.2222222222222222 0.1666666666666667 T T T
 0.8888888888888889 0.2222222222222222 0.1666666666666667 T T T
.....
 0.1111111111111111 0.7777777777777778 0.3333333333333333 T T T
 0.4444444444444444 0.7777777777777778 0.3333333333333333 T T T
 0.7777777777777778 0.7777777777777778 0.3333333333333333 T T T
```

Fig.: 模拟 Pt (111) 表面时使用的 POSCAR 文件.

Pt (111) 表面是 FCC 结构下最密堆积的表面, 比 (001) 表面的原子密度要高约 15%

Pt (111) 面 Slab: 模型设计

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

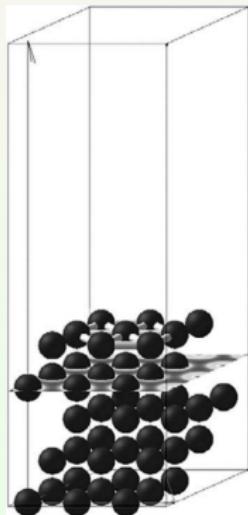
NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

表面计算用 slab 和外加真空层来代表表面



注意，在 Pt (111) 表面层，要
考虑 Pt 原子发生重排问题，比
如会形成六方密堆积 (Hexago-
nal closed-packing, HCP) 构
型

Fig.: 计算 Pt slab 的表面与重排.

两个收敛测试: slab 厚度和真空厚度选择的测试

表面能的计算

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

```

1 F= -.26108942E+03 E0= -.26109064E+03 d E =-.261089E+03
2 F= -.26111143E+03 E0= -.26111299E+03 d E =-.220102E-01
.....
6 F= -.26114066E+03 E0= -.26114366E+03 d E =-.160715E-02
7 F= -.26114082E+03 E0= -.26114380E+03 d E =-.160699E-03

```

Fig.: Pt (111) 表面计算弛豫过程中的体系能量变化 (部分).

未弛豫表面能 (the unrelaxed surface energy), γ_{unrel} 可由下式确定:

$$\begin{aligned}\gamma_{\text{s}}^{\text{unrel}} &= \frac{1}{2} (E_{\text{slab}}^{\text{unrel}} - N E_{\text{atom}}^{\text{bulk}}) \\ &= \frac{1}{2} [-261.0906 - 45(-6.058)] = 5.76 \text{ eV/system}\end{aligned}$$

表面弛豫能 (the surface relaxation energy) 可由体系完全弛豫的能量与初始能量 (未经弛豫) 差计算, 也就是 OSZICAR 的最后一行与第一行的 E_0 差:

$$\gamma_{\text{s}}^{\text{rel}} = E_{\text{last}} - E_{\text{1st}} = -261.1438 - (-261.0906) = -0.053 \text{ eV/system}$$

表面能的计算 (cont.)

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

注意表面弛豫能 (也称为表面重构能) 一般都比较非常小 (约 <1% 的表面能), 而考虑底层固定的弛豫表面能 (the relaxed surface energy) 为:

$$5.76 - 0.053 = 5.707 \text{ eV/system} (\text{即 } 0.09 \text{ eV}/\text{\AA}^2)$$

该弛豫表面能与 Getman 等的高精度计算结果 $0.09 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ ^[12] 完全一致⁴

FCC 晶体中不同截面的原子堆垛方式不同, 一般表面能按以下顺序递增:

$$\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$$

对比 POSCAR 和 CONTCAR 文件的晶胞参数变化, 不难发现, 表面层的膨胀 $\sim 1\%$

在体系表面, 波函数随着真空层出现, 将快速衰减为零, 所以表面模拟的平面基数目会比普通体相计算大得多, 相应的计算时长也增加得比较多 (本算例中, 45 个原子的 slab 体系耗时 6344 秒), 一般比体相计算的计算量大 1-2 倍

对于两种固体构成的表面, 如金属-金属、金属-氧化物表面, 也可按类似方式处理

⁴ 另一种计算表面能的方法是固定中间层而弛豫上下表面

吸附能的计算

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

- 与表面有关的反应过程，如异相催化和化学气相沉积等，很大程度上与吸附表面的表面能有关
- 对于金属材料，吸附能的大小可以视为描述吸附原子轨道与金属原子的 s -、 p -和 d -电子轨道的相互作用强弱的物理量
- 吸附能对于确定表面化学反应的反应机理至关重要

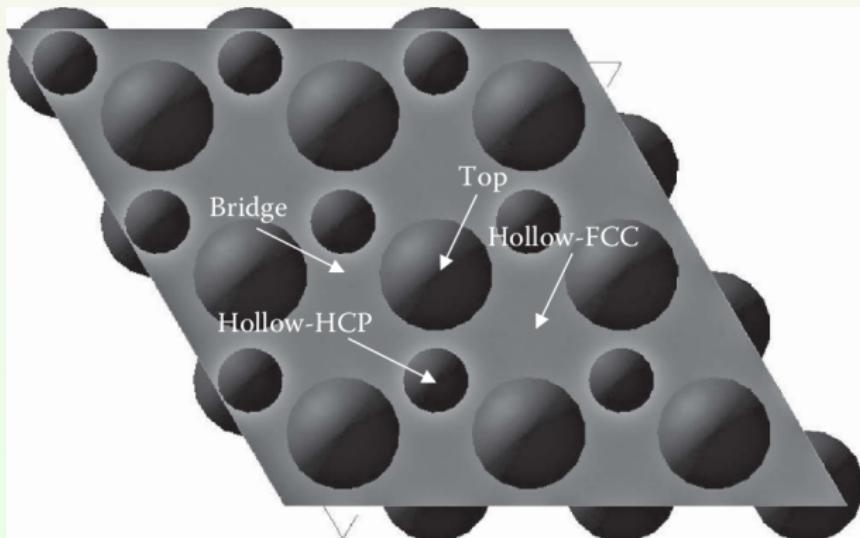


Fig.: Pt (111) 表面俯视图，大球表示上层，小球表示下层。各吸附位见箭头标注。



表面吸附建模

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

```

Pt(111)-slab-O-FCC      # 3x3x6 (Pt5layers+v7layers)-3.977
2.812000000000000
 3.000000000000000 0.000000000000000 0.000000000000000
 1.500000000000000 2.598076211000000 0.000000000000000
 0.000000000000000 0.000000000000000 9.7979589711327009
 45 1                  # 45 Pt atoms and 1 O atom
Selective dynamics
Direct
 0.000000000000000 0.000000000000000 0.000000000000000 F F F
 0.333333333333357 0.000000000000000 0.000000000000000 F F F
 0.666666666666643 0.000000000000000 0.000000000000000 F F F
.....
 0.4444408607027651 0.7777756518831712 0.3330202267634754 T T T
 0.7777780929586635 0.7777789561346763 0.3330216995261164 T T T
 0.55555              0.55555              0.37593            T T T

```

Fig.: Pt (111) 表面吸附 O 的结构模型.

O 原子坐标 (0.55555, 0.55555, 0.37593)，这是 FCC 结构的间隙位，在空间中与三个 Pt 原子近邻。O 原子的 z-轴坐标根据文献报道的 Pt-O 距离确定的

表面吸附的计算

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

结构弛豫后的基态能量

	N	E	dE	d eps	ncg	rms	rms(c)
DAV:	1	-0.267250456678E+03	-0.33352E-03	-0.31530E-01	5648	0.911E-01	0.660E-02
RMM:	2	-0.267251312313E+03	-0.85563E-03	-0.44161E-03	5605	0.160E-01	0.182E-01
RMM:	3	-0.267251212787E+03	0.99526E-04	-0.45461E-04	4201	0.503E-02	
10 F=	-0.26725121E+03	EO= -0.26724876E+03	d E =-.112243E-02				
						

Fig.: Pt (111) 表面吸附 O 原子后的基态能量 (部分).

间隙位的 O 原子轻度弛豫后的原子位置

.....	0.4384792872038999	0.7897073127914218	0.3345598713973848	T T T
	0.7798623700003264	0.7798623896068256	0.3323143963849072	T T T
	0.5555539368725361	0.5555528288191630	0.3759815738986362	T T T
			

Fig.: Pt (111) 表面吸附 O 原子弛豫后的 O 原子位置.

孤立 O 原子能量

.....	DAV:	8	-0.158978423065E+01	-0.13379E-03	-0.49997E-05	32	0.412E-02	0.295E-02
	DAV:	9	-0.158988686021E+01	-0.10263E-03	-0.47842E-06	32	0.235E-02	0.190E-02
	DAV:	10	-0.158991610704E+01	-0.29247E-04	-0.35940E-06	32	0.126E-02	
	1 F=	-0.15899161E+01	EO= -0.15513507E+01	d E =-.771308E-01	mag= 2.0000			



表面吸附的计算

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算
其他计算

吸附能 E_{ads} 可以通过 slab 吸附 O 原子的基态能量和洁净的 slab 与孤立原子能量差来计算：

$$\begin{aligned} E_{\text{ads}} &= \frac{1}{N_O^{\text{atom}}} (E_{\text{O/Pt (111)}}^{\text{slab}} - E_{\text{Pt (111)}}^{\text{slab}} - N_O^{\text{atom}} E_{\text{O}}^{\text{atom}}) \\ &= -267.2488 - (-261.1438) - (-1.5514) \\ &= -4.55 \text{ eV} \end{aligned}$$

习惯将吸附能只取其绝对值⁵

原子在其他的吸附位，如 HCP 的间隙位、桥接位和紧邻缺陷位，或者别的物质可能的吸附，都可以这样计算

⁵很多时候“氧的吸附能”，也会通过自由的气态 O₂分子的吸附给出。在这种情况下，需要考虑到 O₂成键能减半，因此计算式中的吸附能会减小至 -1.42 eV，也就是 -3.13 eV/O^[1,3]

功函数与偶极校正

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

- 功函数的定义是将一个电子从固体表面的 Fermi 能级移到无穷远处 (真空中) 所做的功
- 垂直于表面 z -轴方向的偶极, U_{dipole} , 定义为:

$$U_{\text{dipole}}(z) = \frac{1}{A} \iint U_{\text{dipole}}(\vec{r}) dx dy$$

经偶极校正后的功函数为 $-E_F + U_{\text{dipole}}$, 和表面的几何结构和特性密切相关

功函数的计算: 输入文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

为了计算功函数, INCAR 文件中规定模型中 slab 中心的坐
标位置

```
Pt(111)-O-hollow(FCC)
.....
# Correction for dipole
IDIPOL = 3
LDIPOL = .TRUE.          # activate dipole correction
LVTOT = .TRUE.           # write averaged local-electrostatic-potential in 3D in LOCOTP
DIPOLE = 0.5 0.5 0.188   # locate the center of slab
LORBIT = 1
....
```

Fig.: 计算 Pt 表面功函数时 INCAR 文件增加的内容.

KPOINTS、POSCAR 和 POTCAR 与表面吸附算例
Pt (111)-O 中相同。

功函数的计算: 计算结果

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

OUTCAR 中的 Fermi 能级的数值:

```
....  
E-fermi: -0.317 XC(G=0): -6.2420 alpha+bet : -5.3412
```

Fig.: 计算 Pt 表面功函数时 Fermi 能级的数值.

输出文件 LOCPOF 与 CHGCAR 文件格式相同

内容是三维空间中的表面平均化的局域静电势 (the planar-averaged local-electrostatic potential), 但不包含交换-相关势

```
unknown system  
2.812000000000000  
3.000000 0.000000 0.000000  
1.500000 2.598076 0.000000  
0.000000 0.000000 9.797959  
45 1  
Direct  
0.000000 0.000000 0.000000  
0.333333 0.000000 0.000000  
....
```

功函数的计算

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

为了确定 z -方向的势函数的数值分布, 应用脚本^[14] 处理 LOCPO_T 的数据

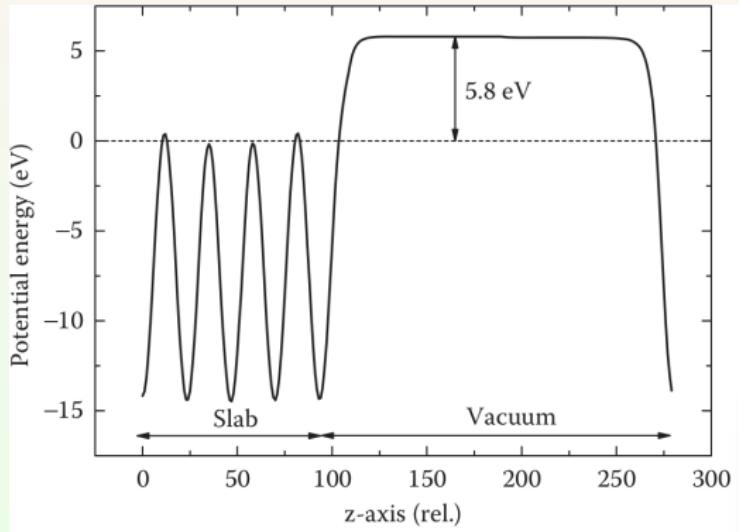


Fig.: 计算 Pt (111) 表面吸附 O 原子后的势函数和功函数, Fermi 能已经置零.

功函数图表明, Pt (111) 层沿 z -轴相对 Fermi 能级位置, 功函数为 5.8 eV

NEB 方法基本原理

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

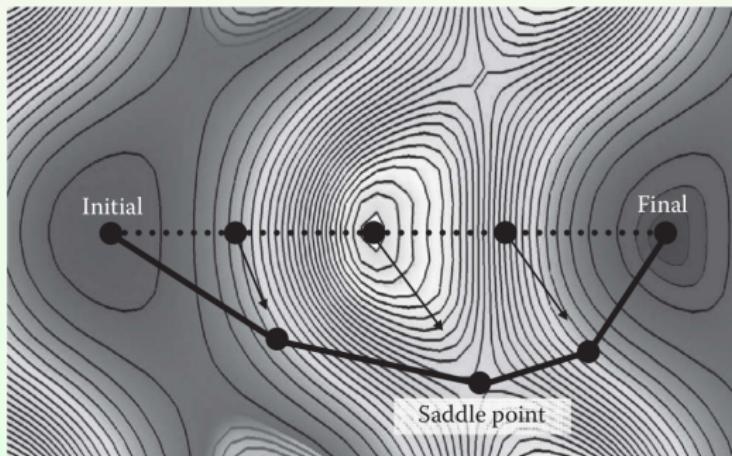
Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

材料学研究中的一个基本问题是，体系如何从一个稳定态变化到另一个稳定态，也就是确定变化动力学过程的最小能量路径 (the minimum energy path, MEP)

VASP 中采用 NEB (Nudged elastic band) 方法来确定最小能量路径的计算过程，并确定相应的反应势垒



最小能量路径与假想态

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

最小能量路径是始态向终态变化的某一条能量路线 (化学上习惯称反应通道)

- 首先用直线能量路径把两个态连接起来, 以此作为尝试的能量路线, 在能量路线上等距离地选择一些点 (作为假想态, images)

注意每个假想态表示的是反应过程中的一个特定的中间构型, 假想态的数目则依赖于能量路线的复杂性

- 要求初始能量路线 (直线) 中的各原子构型一点点地朝原子受力为零的构型方向轻微移动

为控制能量路线的移动, 对能量路线上的等间距分布的假想态施加沿特定方向的弹性应力, 确保能量路线连续地朝最小能量路径方向过渡

- 反应通道搜索过程, 就是反应势能面上各原子构型落到局部极小处的过程, 即每个假想态都达到最小受力构型

NEB 方法

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

NEB 方法采用受力投影 (不是能量投影):

目的是确保假想态的连线能通过鞍点 (the saddle points), 达到最小能量路线

- 初始能量连线上的每个假想态的原子受力移动的力是弹性回复力和原子间力的合力

为了将初始能量路线直接推向最小能量路线, 只考虑沿能量路线 (该点切线) 的弹性回复力投影和垂直能量路线 (法线) 的原子间作用力投影, 而忽略其余力的贡献

- 通过 DFT 计算, 得到每个微动过程中的原子构型的电子态极小值, 并计算每个原子上的受力以确定减小受力的微动方向

初始能量路线将会向最小能量路线移动

- 重复上述过程, 直到每个原子上的受力都小于预设的接近零的小值, 得到的能量路线就认为是最小能量路线

由于上述微动是根据受力推测的, 因此在计算过程中, 原子构型的结构弛豫算法采用 damped MD 算法 (*IBRION*=3)。

CI-NEB 方法

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

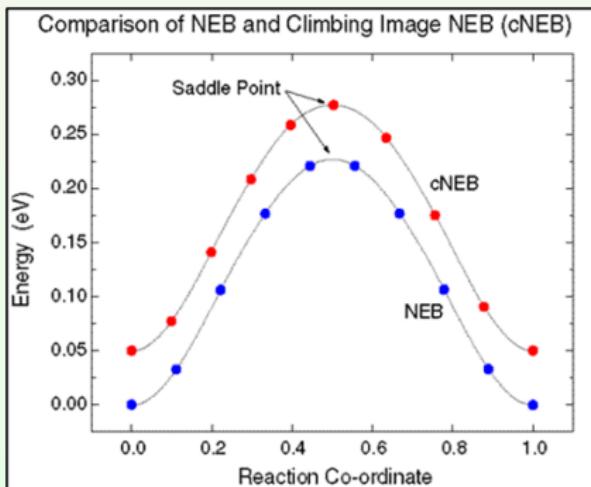
Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

CI-NEB 方法是对 NEB 方法的修正

- 最高能量的假想态位于鞍点，经过几次沿能量路线切线的微动后，不再受到弹性回复力作用
法线方向受力将被反向（例如在原来受力方向的反向加两倍的力）
- 出现爬坡的假想态
搜索沿能量路线上的极大值，同时又是垂直能量路线方向的极小值（即鞍点）
- 图像收敛时，将位于确切的鞍点



Pt (111)-O-NEB

VASP 算例
举要

原子/分子计算

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结构:
态密度与能带

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

用 NEB 方法确定 Pt (111) 面上吸附的 O 原子由 HCP 间隙位扩散到近邻的 FCC 间隙位的表面扩散势垒能量

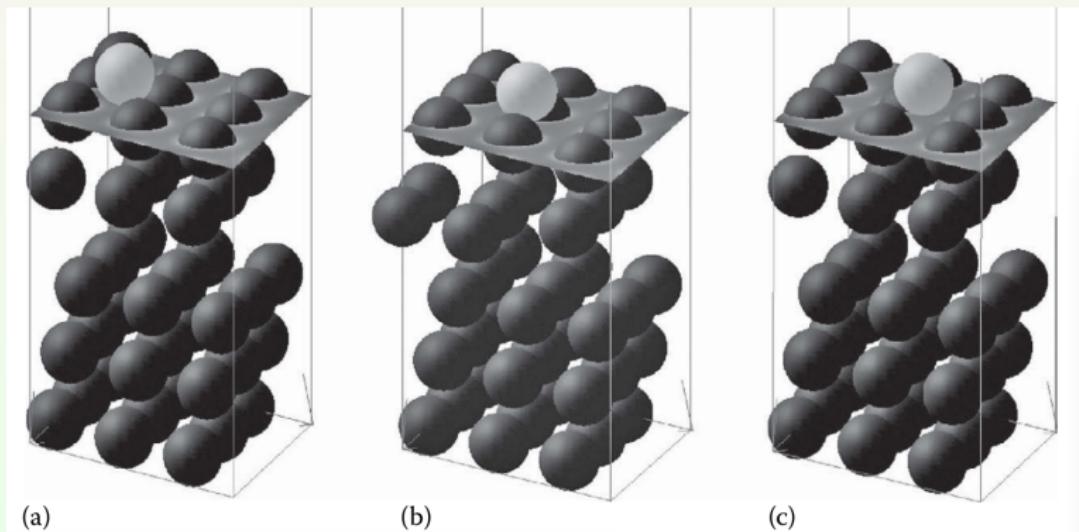


Fig.: O 原子 (浅灰色球) 在 Pt (111) 的 HCP 间隙位 (a) 经过中间态 (b) 扩散到最近临的 FCC 间隙位 (c) 时的原子构型变化。

Pt (111)-slab-O-HCP

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

采用 NEB 方法计算, 首先要确定始态和终态构型的极小值

```

Pt(111)-slab-O-HCP      3x3x6 (Pt5layers+O7layers)-3.977
2.812
 3.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
 1.5000000000000000 2.5980762110000000 0.0000000000000000
 0.0000000000000000 0.0000000000000000 9.7979589711327009
45 1
Selective dynamics # F: false, T: true
Direct
 0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F
 0.3333333333333333 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F
 0.6666666666666667 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F F
 0.0000000000000000 0.3333333333333333 0.0000000000000000 F F F
 0.3333333333333333 0.3333333333333333 0.0000000000000000 F F F
 0.6666666666666667 0.3333333333333333 0.0000000000000000 F F F
 0.0000000000000000 0.6666666666666667 0.0000000000000000 F F F
 0.3333333333333333 0.6666666666666667 0.0000000000000000 F F F
 0.6666666666666667 0.6666666666666667 0.0000000000000000 F F F
 0.1111111111111111 0.1111111111111111 0.0833333333333333 F F T
 0.4444444444444444 0.1111111111111111 0.0833333333333333 F F T
 0.7777777777777778 0.1111111111111111 0.0833333333333333 F F T
 0.1111111111111111 0.4444444444444444 0.0833333333333333 F F T
 0.4444444444444444 0.4444444444444444 0.0833333333333333 F F T
 0.7777777777777778 0.4444444444444444 0.0833333333333333 F F T
 0.1111111111111111 0.7777777777777778 0.0833333333333333 F F T
 0.4444444444444444 0.7777777777777778 0.0833333333333333 F F T
 0.7777777777777778 0.7777777777777778 0.0833333333333333 F F T
 0.2222222222222222 0.2222222222222222 0.1666666666666667 T T T
 0.5555555555555556 0.2222222222222222 0.1666666666666667 T T T
 0.8888888888888889 0.2222222222222222 0.1666666666666667 T T T
...
 0.1111111111111111 0.7777777777777778 0.3333333333333333 T T T
 0.4444444444444444 0.7777777777777778 0.3333333333333333 T T T
 0.7777777777777778 0.7777777777777778 0.3333333333333333 T T T
 0.666667 0.33333 0.37598 T T T

```

Fig.: Pt (111) 表面 HCP 间隙位吸附 O 原子时的 POSCAR 结构文件.

VTST 与 NEB 计算

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

VTST 脚本⁶是开源软件，提供有 VASP 的接口，支持 VASP 完成 NEB 计算

```
.....
IMAGES = 1      # no. of images excluding two endpoints, set a NEB run
                # no. of nodes, must be dividable by no. of images.
                # each group of nodes works on one image.
SPRING = -5.0   # spring force (eV/A 2 ) between images
LCLIMB = .TRUE. # turn on the climbing image algorithm
.....
IBRION = 3      # ionic relaxation by Damped MD, best choice for a stable NEB run
EDIFFG = -0.05  # force (eV/ $\text{\AA}$ )-stopping criterion for geometry steps
                # normally, start with -0.01
POTIM = 0.30    # initial timestep for geo-opt. of each iteration
.....
```

Fig.: VASP 计算 NEB 计算时需要新增的 INCAR 选项.

注意假想态的数目要与 CPU 的数目匹配，每个假想态要均衡地分配到 CPU 上去计算

⁶ VTST: <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/>

VTST 与 NEB 计算

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算
其他计算

```
$ ~/vtstscripts/nebef.pl > neb19.dat
$ cat neb19.dat
0 0.01344100 -266.86959100 0.00000000
1 0.09466700 -266.71675300 0.15283800
2 0.01829400 -267.24876300 -0.37917200
$ ~/vtstscripts/nebef.pl > neb30.dat
$ cat neb30.dat
0 0.01344100 -266.86959100 0.00000000
1 0.04742900 -266.71405400 0.15553700
2 0.01829400 -267.24876300 -0.37917200
```

Fig.: 经过 19 次和 30 次离子弛豫后的数据.

这里所有数据按假想态的顺序排列，分别是力，基态总能以及基态总能与起始态的能量差一个 VTST 计算得到稳定的鞍点假想态，需要比较长的时间，因为这个假想态是亚稳态，非常不稳定

Pt (111)-slab-O-扩散曲线

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

原子从 Pt (111) 的 HCP 的间隙位移动到 FCC 间隙位时，原子构型对相应基态总能差的曲线数据 (即反应通道)

```
$ ~/vtstscripts/nebbarrier.pl
$ cat neb.dat
  0   0.000000    0.000000    0.001418    0
  1   0.613746    0.155537    0.046151    1
  2   1.738097   -0.379172   -0.002640    2
```

Fig.: NEB 计算的反应坐标数据.

该反应路径中正向扩散势垒为 0.155eV，反向扩散，即从 FCC 间隙位扩散到 HCP 间隙位，其势垒则为 0.53eV，这和 Pang 等的计算值 (0.5eV)^[15] 吻合得很好，与实验值 (0.43eV)^[16] 也比较一致

结果表明，中等强度的热扰动就可以将吸附在 Pt (111) 面上 HCP 间隙位的 O 原子扩散到 FCC 间隙位上

Pt (111)-slab-O-扩散曲线

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

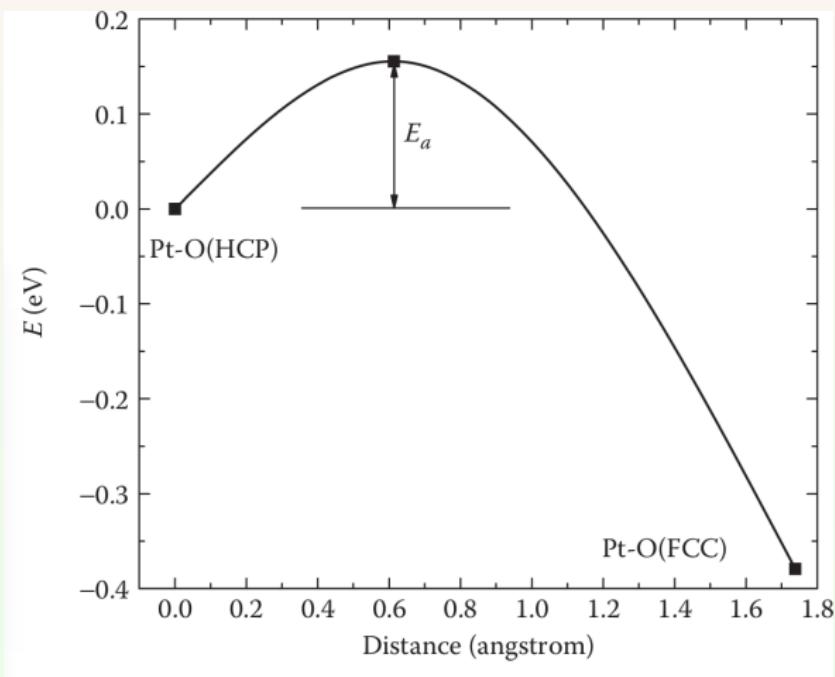


Fig.: CI-NEB 方法计算的反应势垒.

催化剂与催化反应

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

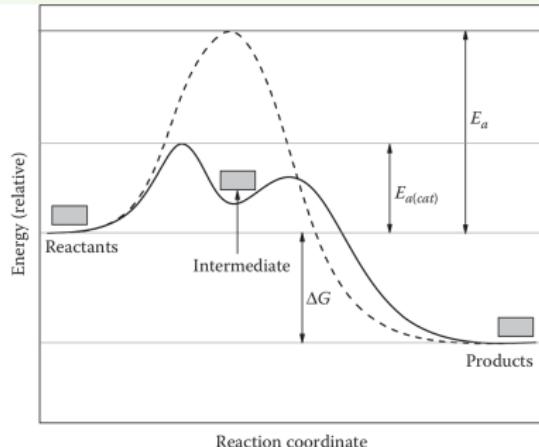
Si 的声子计算

其他计算

催化剂: 能够改变化学反应进程 (一般是加速反应完成, 也有少数催化剂是减缓反应过程), 但在反应前、后不改变物质组分的物质

对于一个给定化学反应, 由于催化剂的存在, 降低了活化能, 为反应过程提供了新的反应通道, 但反应的自由能 (ΔG) 不变

催化剂的存在, 虽然改变了化学反应的动力学过程, 但不改变化学反应的热力学过程



催化剂与态密度 DOS

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

催化剂表面与吸附介质相互作用的细节对于深入认知催化反 应过程非常关键

研究中通过态密度来表征催化表面的电子结构的改变

```
ISTART = 1      # continuous run
ICHARG = 11     # keeps the charge fixed
INIWAV = 1      # electr: 0-low 1-rand 2-diag
LORBIT = 11     # writes DOSCAR and lm-decomposed PROCAR for PAW
LCHARG = .TRUE.
.....
NEDOS = 1000    # no. of data points
```

Fig.: 静态计算最主要的任务之一: DOS 计算时的 INCAR 设置.

态密度的投影可以分为针对轨道、原子、元素或 slab 的层等
等多种投影，称为投影态密度（或分波态密度）

Pt (111) 表面催化计算: 态密度

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

- DOSCAR: 给出体系的态密度和积分态密度 (the integrated DOS)
- PROCAR: 给出每个能带的轨道按轨道分量 s -, p -, d -, f - 投影的情况

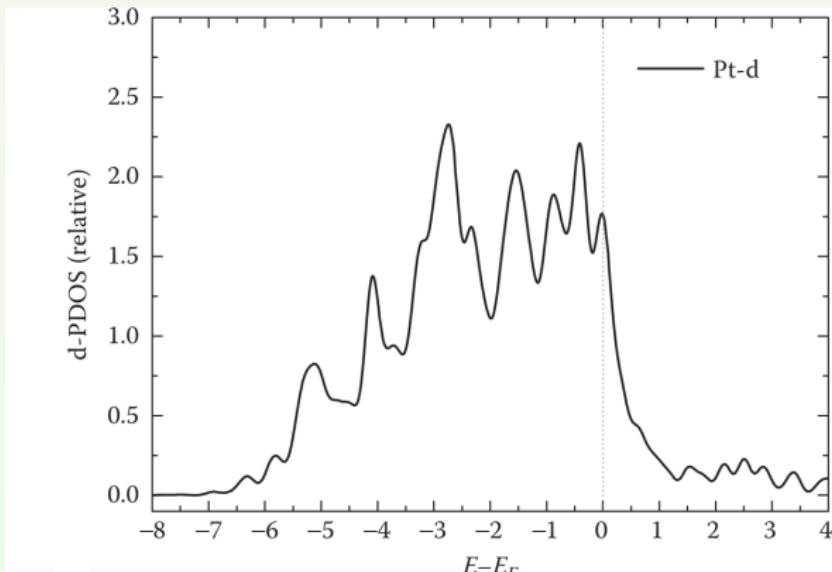


Fig.: Pt(111) 中的 Pt 的 d 轨道对 DOS 的贡献.

Pt (111) 表面催化计算: 投影态密度

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

根据 Pt 的 d -DOS 和 O 的 p -DOS, 可以定性地估计两种原
子的成键的键强度:

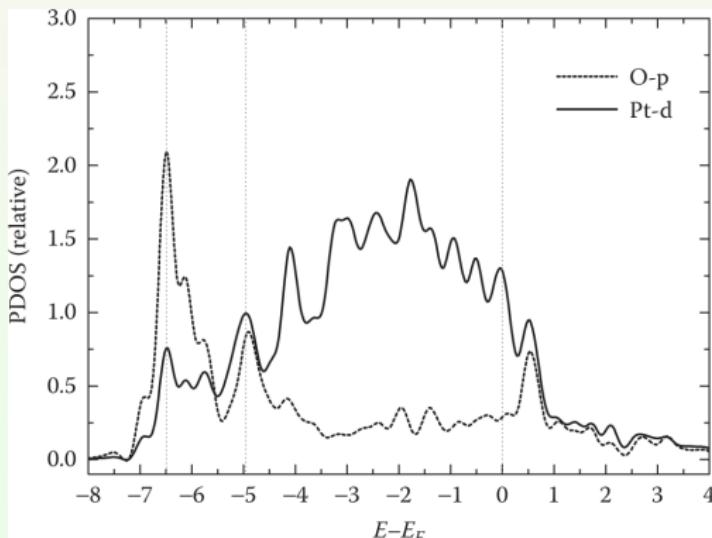


Fig.: Pt(111)-O 体系的 PDOS 贡献: 来自 Pt-5d 和 O-2p 轨道.

Si 的声子计算: 初基原胞

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

声子描述的固体晶格振动，其特征频率 $\omega(\vec{q})$ 是量子化的

```
Bulk Si
5.466198843774785
 0.000000000000000 0.500000000000000 0.500000000000000
 0.500000000000000 0.000000000000000 0.500000000000000
 0.500000000000000 0.500000000000000 0.000000000000000
 2
Direct
 0.875000000000000 0.875000000000000 0.875000000000000
 0.125000000000000 0.125000000000000 0.125000000000000
```

Fig.: 用于声子计算的 Si 的初基原胞的 POSCAR 文件.

声子计算除了 VASP 软件，还要用到开源声子计算程序 phonopy^[17]:

通过 phonopy 程序生成若干超晶胞（如 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞），将产生三组文件，包括 SPOSCAR, DISP 和 POSCAR-{number}

其中 SPOSCAR 保存理想超晶胞结构，DISP 记录各方向的原子偏离信息，而 POSCAR-{number} 是超晶胞中原子发生偏离后的位置

将初基原胞 POSCAR 重命名为 POSCAR1，而 SPOSCAR 重命名为 POSCAR2



Si 的声子计算: 输入文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

准备 VASP 计算需要的输入文件, 开启静态计算

```
NSW=1
IBRION=8          # Only available in VASP 5.2 and higher version
ISMEAR=0
SIGMA=0.01
LWAVE=F
LCHARG=F
```

Fig.: 用于声子计算的 Si 的输入参数控制 INCAR 文件.

```
k-points
Automatic mesh
0
Gamma
3 3 3
0.00 0.00 0.00
```

Fig.: 用于声子计算的 Si 的 \vec{k} 空间布点 KPOINTS 文件.

VASP 计算结束, 将会产生 DYNMAT 文件

Si 的声子计算: Phonopy 处理

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

- 1 提取出力常数数据:
`phonopy -fc vasprun.xml`
会生成**FORCE_CONSTANTS**文件
- 2 准备 Phonopy 控制文件**INPHON**

```
ATOM_NAME=Si
NDIM= 2 2 2          # dimensions of the supercell used with respect to the unit cell
FORCE_CONSTANTS = READ

ND=5
NPOINTS = 101
QI = 0.00 0.00 0.00 0.00 0.50 0.50 0.25 0.50 0.75 0.375 0.375 0.75 0.00 0.00 0.00 0.00
QF = 0.00 0.50 0.50 0.25 0.50 0.75 0.375 0.375 0.75 0.00 0.00 0.00 0.50 0.50 0.50 0.50
```

Fig.: 用于声子计算的 Si 的控制 INPHON 文件.

- 3 将 POSCAR 重命名为 POSCAR $2 \times 2 \times 2$, POSCAR1 重命名为 POSCAR
- 4 执行声子计算:
`phonopy -p`
会产生绘制声子色散关系图所需的文件**band.yaml**
- 5 执行以下命令:
`bandplot band.yaml`
绘制声子色散关系图

Si 的声子谱

VASP 算例 举要

原子/分子计算

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结构: 态密度与能带

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

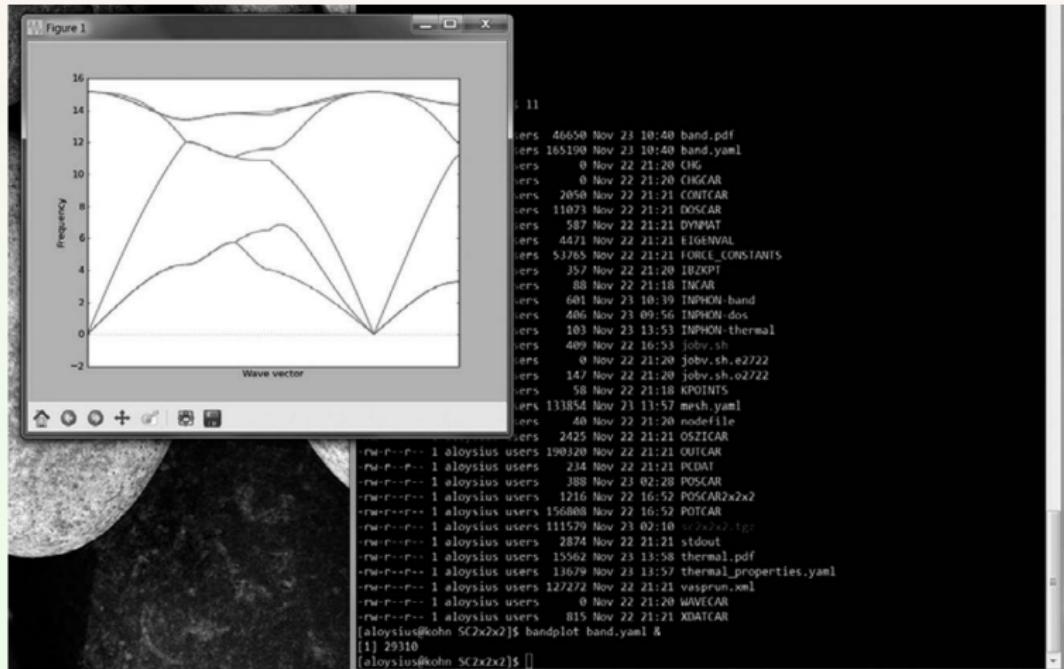


Fig.: 运行 bandplot 时的弹出界面。

Si 的声子谱

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计
算

其他计算

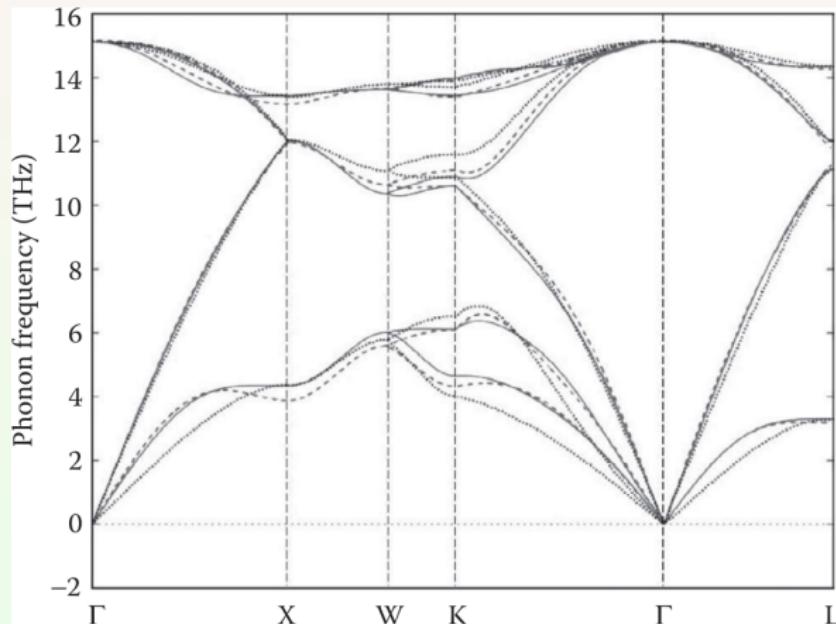


Fig.: 不同的超晶胞计算的 Si 的声子谱曲线.

有了声子谱的基本数据，就可以估计晶体的熵、自由能和热膨胀等热力学数据

DFT + U 计算: 输入文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

AFM NiO 4.17 1.0 0.5 0.5 0.5 1.0 0.5 0.5 0.5 1.0 2 2 Cartesian 0.0 0.0 0.0 1.0 1.0 1.0 0.5 0.5 0.5 1.5 1.5 1.5	k-points 0 gamma 4 4 4 0 0 0
--	--

Fig.: 用于 LDA+ U 的反铁磁 NiO 的结构 POSCAR 文件 (左) 和 \vec{k} 空间布点 KPOINTS(右).

DFT + U 计算: 输入文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

```

SYSTEM      = NiO
ISTART      = 0
ISPIN       = 2
MAGMON     = 2.0 -2.0 2*0
ENMAX       = 250.0
EDIFF       = 1E-3
ISMEAR      = -5
AMIX        = 0.2
BMIX        = 0.00001
AMIX_MAG   = 0.8
BMIX_MAG   = 0.00001
LORBIT      = 11
LDAU        = .TRUE.
LDAUTYPE   = 2
LDAUL      = 2 -1
LDAUU      = 8.00 0.00
LDAUJ      = 0.95 0.00
LDAUPRINT = 2
LMAXMIX    = 4           ! Important: mix paw occupancies up to L=4
  
```

Fig.: 用于 LDA+ U 的反铁磁 NiO 计算的控制文件 INCAR 文件.

DFT + U 计算: 计算模式

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

VASP 中, DFT + U 的方式有三种:

- **LDAUTYPE=1:** Liechtenstein 等引入的旋转不变 DFT+U 方法^[18]:

$$E_{\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_{\gamma} (U_{\gamma_1 \gamma_3 \gamma_2 \gamma_4} - U_{\gamma_1 \gamma_3 \gamma_4 \gamma_2}) \hat{n}_{\gamma_1 \gamma_2} \hat{n}_{\gamma_3 \gamma_4}$$

其中在位占据数由 PAW 方法确定:

$$\hat{n}_{\gamma_1 \gamma_2} = \langle \Psi^{s_2} | m_2 \rangle \langle m_1 | \Psi^{s_1} \rangle$$

电子-电子相互作用由下式计算:

$$U_{\gamma_1 \gamma_3 \gamma_2 \gamma_4} = \langle m_1 m_3 | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | m_2 m_4 \rangle] \delta_{s_1 s_2} \delta_{s_3 s_4}$$

这里 $|m\rangle$ 表示球谐函数

- **LDAUTYPE=2:** Dudarev 等引入的简化旋转不变 LDA+U 方法^[19]:

$$E_{\text{LSDA+U}} = E_{\text{LSDA}} + \frac{U - J}{2} + \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_{m_1} n_{m_1, m_1}^{\sigma} \right) - \left(\sum_{m_1, m_2} n_{m_1, m_2}^{\sigma} n_{m_2, m_1}^{\sigma} \right) \right]$$

- **LDAUTYPE=4:** 与 LDAUTYPE=1 相似:

用 LDA+U 代替 LSDA+U(不再考虑 LSDA 的自旋分裂)

$$E_{\text{dc}}(\hat{n}) = \frac{U}{2} \hat{n}_{\text{tot}} (\hat{n}_{\text{tot}} - 1) - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} \hat{n}_{\text{tot}}^{\sigma} (\hat{n}_{\text{tot}}^{\sigma} - 1)$$

DFT + U 计算: U 值对 d 电子占据数的影响

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

```

atom =   1  type =  1  l = 2
onsite density matrix

spin component  1

  0.9579 -0.0000 -0.0005 -0.0000  0.0000
-0.0000  0.9579  0.0003 -0.0000 -0.0005
-0.0005  0.0003  0.9520  0.0003  0.0000
-0.0000 -0.0000  0.0003  0.9579  0.0005
  0.0000 -0.0005  0.0000  0.0005  0.9520

spin component  2

  0.9467 -0.0001  0.0027 -0.0001 -0.0000
-0.0001  0.9467 -0.0014 -0.0001  0.0024
  0.0027 -0.0014  0.3501 -0.0014  0.0000
-0.0001 -0.0001 -0.0014  0.9467 -0.0024
-0.0000  0.0024  0.0000 -0.0024  0.3501

occupancies and eigenvectors

  o =  0.3500  v =  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0016  0.0029 -0.3553 -0.0045 -0.9347
  o =  0.3500  v =  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000 -0.0043  0.0036  0.9347  0.0007 -0.3553
  o =  0.9464  v =  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.5774  0.5774 -0.0000  0.5774  0.0000
  o =  0.9468  v =  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.1074  0.6472  0.0007 -0.7547  0.0056
  o =  0.9468  v =  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000 -0.8094  0.4977 -0.0056  0.3116  0.0007
  o =  0.9520  v =  0.0092 -0.0864  0.1033  0.0713 -0.9888  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
  o =  0.9520  v = -0.0876  0.0359 -0.9888  0.0517 -0.1033  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
  o =  0.9578  v =  0.5774  0.5774  0.0000  0.5774  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
  o =  0.9580  v =  0.3347  0.4731 -0.0445 -0.8078 -0.0983  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
  o =  0.9580  v = -0.7395  0.6596  0.6983  0.0799 -0.0445  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000

```

d_{xy}^\dagger	d_{yx}^\dagger	$d_{z^2-r^2}^\dagger$	d_{zx}^\dagger	$d_{z^2-y^2}^\dagger$	d_{zy}^\dagger	d_{yz}^\dagger	$d_{z^2-r^2}^\dagger$	d_{xz}^\dagger	$d_{x^2-y^2}^\dagger$
------------------	------------------	-----------------------	------------------	-----------------------	------------------	------------------	-----------------------	------------------	-----------------------

Fig.: 不加 U 的反铁磁 NiO 计算的 Ni 的 d 电子在位原子占据数.

DFT + U 计算: U 值对 d 电子占据数的影响

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

```

atom = 1 type = 1 l = 2

onsite density matrix

spin component 1

0.9801 0.0000 0.0001 0.0000 -0.0000
0.0000 0.9801 -0.0001 0.0000 0.0001
0.0001 -0.0001 1.0257 -0.0001 0.0000
0.0000 0.0000 -0.0001 0.9801 -0.0001
-0.0000 0.0001 0.0000 -0.0001 1.0257

spin component 2

0.9772 0.0000 0.0020 0.0000 0.0000
0.0000 0.9772 -0.0010 0.0000 0.0018
0.0020 -0.0010 0.1701 -0.0010 0.0000
0.0000 0.0000 -0.0010 0.9772 -0.0018
0.0000 0.0018 0.0000 -0.0018 0.1701

occupancies and eigenvectors

o = 0.1701 v = 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0002 0.0023 0.0686 -0.0021 -0.9976
o = 0.1701 v = 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0025 0.0011 0.9976 0.0014 0.0686
o = 0.9772 v = 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0337 -0.7234 0.0001 0.6896 -0.0031
o = 0.9772 v = 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 -0.8158 0.3787 -0.0031 0.4371 -0.0001
o = 0.9772 v = 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 -0.5774 -0.5774 -0.0000 -0.5774 0.0000
o = 0.9801 v = 0.7689 -0.1465 -0.0026 -0.6224 -0.0009 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
o = 0.9801 v = -0.2748 0.8032 0.0009 -0.5285 -0.0026 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
o = 0.9801 v = -0.5774 -0.5774 0.0000 -0.5774 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
o = 1.0257 v = 0.0023 -0.0011 1.0000 -0.0011 -0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
o = 1.0257 v = 0.0000 0.0020 0.0000 -0.0020 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

```

d_{xy}^\dagger	d_{yz}^\dagger	$d_{z^2-r^2}^\dagger$	d_{xz}^\dagger	$d_{z^2-y^2}^\dagger$	d_{xy}^\dagger	d_{yz}^\dagger	$d_{z^2-r^2}^\dagger$	d_{xz}^\dagger	$d_{z^2-y^2}^\dagger$
------------------	------------------	-----------------------	------------------	-----------------------	------------------	------------------	-----------------------	------------------	-----------------------

Fig.: 用于 LDA+ U 的反铁磁 NiO 计算的 Ni 的 d 电子在位原子占据数.

DFT + U 计算: U 值对轨道 l 局域磁矩的影响

VASP 算例 举要

原子/分子计算

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结构: 态密度与能带

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反应过渡态搜索

Pt (111) 表面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

total charge				
# of ion	s	p	d	tot
<hr/>				
1	0.332	0.412	8.326	9.071
2	0.332	0.412	8.326	9.071
3	1.782	4.100	0.000	5.882
4	1.782	4.100	0.000	5.882
tot	4.229	9.025	16.652	29.906

total charge				
# of ion	s	p	d	tot
<hr/>				
1	0.350	0.436	8.262	9.048
2	0.350	0.436	8.262	9.048
3	1.769	4.198	0.000	5.966
4	1.769	4.198	0.000	5.966
tot	4.237	9.267	16.525	30.030

magnetization (x)				
# of ion	s	p	d	tot
<hr/>				
1	-0.012	-0.014	1.237	1.211
2	0.012	0.014	-1.237	-1.211
3	-0.000	-0.000	0.000	-0.000
4	-0.000	-0.000	0.000	-0.000
tot	0.000	-0.000	-0.000	-0.000

magnetization (x)				
# of ion	s	p	d	tot
<hr/>				
1	-0.003	-0.006	1.718	1.709
2	0.003	0.006	-1.718	-1.709
3	-0.000	-0.000	0.000	-0.000
4	-0.000	-0.000	0.000	-0.000
tot	0.000	-0.000	0.000	-0.000

Fig.: 加 U 对反铁磁 NiO 计算的 Ni 的 d 电子数和局域磁矩的影响 (左: 未考虑加 U ; 右: 考虑加 U).

DFT + U 计算: U 值对态密度的影响

VASP 算例 举要

原子/分子计算

面心立方 Pt 晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结构: 态密度与能带

Pt 超晶胞计算

Pt (111) 表面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

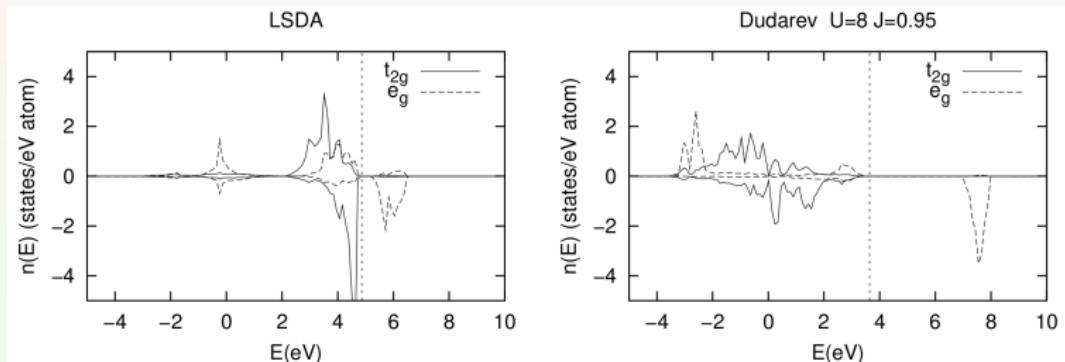


Fig.: 反铁磁 NiO 计算的 Ni 的 d 电子分态密度受 U 的影响 (左: 未考虑加 U ; 右: 考虑加 U).

DFT + U 计算: U 值对总能的影响

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算
其他计算

	N	E	ΔE	d	eps	ncg	rms	rms(c)
DAV:	1	0.151132353916E+03	0.15113E+03	-0.10679E+04	1064	0.119E+03		
DAV:	2	-0.222110577076E+02	-0.17334E+03	-0.16330E+03	1068	0.306E+02		
DAV:	3	-0.311510846280E+02	-0.89400E+01	-0.84842E+01	1176	0.805E+01		
DAV:	4	-0.312519065334E+02	-0.10082E+00	-0.10065E+00	1072	0.872E+00		
DAV:	5	-0.312529391579E+02	-0.10326E-02	-0.10312E-02	1148	0.837E-01	0.150E+01	
DAV:	6	-0.269265128645E+02	0.43264E+01	-0.14368E+01	1384	0.564E+01	0.444E+00	
DAV:	7	-0.268990759693E+02	0.27437E-01	-0.11741E+00	1176	0.110E+01	0.315E+00	
DAV:	8	-0.268174162035E+02	0.81660E-01	-0.25363E-01	1324	0.109E+01	0.186E+00	
DAV:	9	-0.267755369925E+02	0.41879E-01	-0.74031E-02	1472	0.692E+00	0.878E-01	
DAV:	10	-0.267639175076E+02	0.11619E-01	-0.32490E-02	1364	0.371E+00	0.183E-01	
DAV:	11	-0.267641117775E+02	-0.19427E-03	-0.20436E-03	652	0.680E-01		
	1	F = -0.26764112E+02	E0 = -0.26764112E+02	d E = 0.000000E+00	mag =	0.0000		
	N	E	ΔE	d	eps	ncg	rms	rms(c)
DAV:	1	0.157587539634E+03	0.15759E+03	-0.10936E+04	1072	0.122E+03		
DAV:	2	-0.126722593978E+02	-0.17026E+03	-0.15954E+03	1064	0.300E+02		
DAV:	3	-0.215991311569E+02	-0.89269E+01	-0.86758E+01	1168	0.848E+01		
DAV:	4	-0.216685592863E+02	-0.69428E-01	-0.69367E-01	1068	0.751E+00		
DAV:	5	-0.216690284547E+02	-0.46917E-03	-0.46906E-03	1148	0.588E-01	0.136E+01	
DAV:	6	-0.217835877713E+02	-0.11456E+00	-0.10443E+01	1404	0.659E+01	0.549E+00	
DAV:	7	-0.222975938054E+02	-0.51401E+00	-0.49303E+00	1384	0.431E+01	0.327E+00	
DAV:	8	-0.225306860461E+02	-0.23309E+00	-0.86852E-01	1092	0.174E+01	0.232E+00	
DAV:	9	-0.228730747176E+02	-0.34239E+00	-0.21593E-01	1432	0.155E+01	0.503E-01	
DAV:	10	-0.229055906038E+02	-0.32516E-01	-0.76014E-02	1152	0.432E+00	0.155E-01	
DAV:	11	-0.229065923990E+02	-0.10018E-02	-0.11816E-02	944	0.167E+00	0.144E-01	
DAV:	12	-0.229082560497E+02	-0.16637E-02	-0.19890E-03	692	0.109E+00	0.485E-02	
DAV:	13	-0.229085646820E+02	-0.30863E-03	-0.11911E-03	568	0.366E-01		
	1	F = -0.22908565E+02	E0 = -0.22908565E+02	d E = 0.000000E+00	mag =	0.0000		

Fig.: 加 U 对反铁磁 NiO 计算的 Ni 的 d 对基态总能的影响 (上: 未考虑加 U ; 下: 考虑加 U).

对于 Dudarev 近似, 只要 $(U - J) > 0$, 则考虑 LDA+ U 的基态总能总会大于不考虑加 U 的情况

SiC 的光学介电函数计算: 输入文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

VASP 中光学介电函数计算^[20] 包括:

- 静态介电函数 (*LEPSILON=.TURE.*)
- 动态(频率相关)介电函数 (*LOPITC=.TURE.*)

<pre>system SiC 4.35 0.5 0.5 0.0 0.0 0.5 0.5 0.5 0.0 0.5 1 1 cart 0.00 0.00 0.00 0.25 0.25 0.25</pre>	<pre>8x8x8 0 G 8 8 8 0 0 0</pre>
---	----------------------------------

Fig.: 计算 SiC 的光学介电函数时的 POSCAR(左) 和 KPOINTS(右).

静态介电函数

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

静态介电函数计算通过密度泛函微扰理论 (Density Functional Perturbation Theory, DFPT) 计算

根据微扰理论, 计算静态介电函数时,

$$\nabla_{\vec{k}} |\tilde{u}_{n\vec{k}}\rangle = \sum_{n' \neq n} \frac{|\tilde{u}_{n'\vec{k}}\rangle \langle \tilde{u}_{n'\vec{k}}| \frac{\partial(\mathbf{H}(\vec{k}) - \varepsilon_{n\vec{k}}\mathbf{S}(\vec{k}))}{\partial \vec{k}}}{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n'\vec{k}}} |\tilde{u}_{n\vec{k}}\rangle$$

可用线性 Sternheimer 方程改写

$$(\mathbf{H}(\vec{k}) - \varepsilon_{n\vec{k}}\mathbf{S}(\vec{k})) |\nabla_{\vec{k}} |\tilde{u}_{n\vec{k}}\rangle = - \frac{\partial(\mathbf{H}(\vec{k}) - \varepsilon_{n\vec{k}}\mathbf{S}(\vec{k}))}{\partial \vec{k}} |\tilde{u}_{n\vec{k}}\rangle$$

方程的求解过程和自洽迭代的思想类似

静态介电函数计算: 控制参数

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

```
ISMEAR = 0
SIGMA = 0.01
EDIFF = 1.E-8

## to get the Born effective charges
## and the macroscopic dielectric tensor
LEPSILON = .TRUE.
```

Fig.: 计算 SiC 的光学介电函数时的计算控制文件 INCAR.

同时计算的物理量还包括 Born 有效电荷 (the Born effective charges), 铁电
张量 (piezoelectric tensors) 等

静态介电函数计算: 输出文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

HEAD OF MICROSCOPIC STATIC DIELECTRIC TENSOR (INDEPENDENT PARTICLE, excluding Hartree and local field)

7.338855	0.000000	0.000000
0.000000	7.338855	0.000000
0.000000	-0.000000	7.338855

MACROSCOPIC STATIC DIELECTRIC TENSOR (including local field effects in DFT)

7.098916	0.000000	-0.000000
0.000000	7.098916	-0.000000
0.000000	0.000000	7.098916

PIEZOELECTRIC TENSOR for field in x, y, z (e Angst)

	XX	YY	ZZ	XY	YZ	ZX
x	-0.00020	-0.00014	-0.00014	0.00000	-1.36863	-0.00000
y	-0.00012	-0.00019	-0.00012	0.00000	0.00000	-1.36804
z	-0.00055	-0.00055	0.00069	-1.35035	0.00000	0.00000

PIEZOELECTRIC TENSOR for field in x, y, z (C/m^2)

	XX	YY	ZZ	XY	YZ	ZX
x	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000	-1.06069	0.00000
y	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-1.06069
z	0.00000	0.00000	0.00000	-1.06069	0.00000	-0.00000

BORN EFFECTIVE CHARGES (in e, cumulative output)

ion	1	2	3
1	2.70279	0.00000	0.00000
2	-0.00000	2.70274	-0.00000
3	0.00000	0.00000	2.70275



静态介电函数计算: 其他近似

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

- **LRPA**=.TRUE.: 无规相近似 (Random-Phase-Approximation, RPA)
在静态介电函数计算中引入局域 Hartree 势场效应 (local field effect on the Hartree level)
- **LPEAD**=.TRUE.: 微扰通过有限差分方法计算

```
ISMEAR = 0
SIGMA = 0.01
EDIFF = 1.E-8

## to get the Born effective charges
## and the macroscopic dielectric tensor
LEPSILON = .TRUE.
```

```
LRPA = .TRUE.
#LPEAD = .TRUE.
```

```
ISMEAR = 0
SIGMA = 0.01
EDIFF = 1.E-8

## to get the Born effective charges
## and the macroscopic dielectric tensor
LEPSILON = .TRUE.
```

```
#LRPA = .TRUE.
LPEAD = .TRUE.
```

动态介电函数

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

VASP 中动态介电函数虚部计算:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,\vec{k}} 2w_{\vec{k}} \delta(\varepsilon_{c,\vec{k}} - \varepsilon_{v,\vec{k}} - \omega) \times \langle u_{c,\vec{k} + \mathbf{e}_\alpha q} | u_{v,\vec{k}} \rangle \langle u_{c,\vec{k} + \mathbf{e}_\beta q} | u_{v,\vec{k}} \rangle^*$$

介电函数虚部和实部满足 Kramers-Krönig 变换关系:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} d\omega'$$

这里 \mathcal{P} 表示取积分主值

η 对应 INCAR 中的控制参数 **SHIFT**

动态介电函数计算: 计算控制参数

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

为计算动态介电函数, 完成标准 DFT 静态计算

		6x6x6
ISMEAR	= 0	0
SIGMA	= 0.01	G
EDIFF	= 1.E-8	6 6 6
		0 0 0

Fig.: 为计算 SiC 的动态光学介电函数, 完成标准 DFT 计算的控制文件 (左) 和 \vec{k} 空间布点方案 (右).

基于静态计算的 WAVECAR, 计算独立粒子 (independent-particle, IP) 图像下的动态介电函数, 注意要考虑较多的空轨道

```

# Frequency dependent dielectric tensor without
# local field effects
ALGO = Exact
NBANDS = 64
LOPTICS = .TRUE. ; CSHIFT = 0.100
NEDOS = 2000

## and you might try with the following
#LPEAD = .TRUE.

ISMEAR = 0
SIGMA = 0.01
EDIFF = 1.E-8

```

Fig.: 为计算 SiC 的动态光学介电函数的控制文件.

动态介电函数计算: 输出文件

VASP 算例 举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

electrical conductivity sigma (Mega S m-1) (frequency dependency in vasprun.xml)						
	X	Y	Z	XY	YZ	ZX
0.000	-0.000	0.000				
-0.000	0.000	-0.000				
0.000	-0.000	0.000				

plasma frequency squared (from intraband transitions)						
	X	Y	Z	XY	YZ	ZX
529.708	-0.000	-0.000				
-0.000	529.708	0.000				
-0.000	0.000	529.708				

plasma frequency squared (valence only): 536.050						
	X	Y	Z	XY	YZ	ZX
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.734348	0.021436	0.021436	0.021436	-0.000000	0.000000	-0.000000
1.468696	0.046794	0.046794	0.046794	-0.000000	0.000000	-0.000000
2.293944	0.082383	0.082383	0.082383	-0.000000	0.000000	-0.000000
2.937393	0.143293	0.143293	0.143293	-0.000000	0.000000	-0.000000
3.671741	0.289107	0.289107	0.289107	-0.000000	0.000000	-0.000000
4.406689	2.136567	2.136567	2.136567	-0.000000	0.000000	-0.000000

frequency dependent REAL DIELECTRIC FUNCTION (independent particle, no local field effects)						
	X	Y	Z	XY	YZ	ZX
144.666587	0.000039	0.000039	0.000039	-0.000000	0.000000	-0.000000
145.400935	0.000038	0.000038	0.000038	-0.000000	0.000000	-0.000000
146.135284	0.000037	0.000037	0.000037	-0.000000	0.000000	-0.000000

frequency dependent IMAGINARY DIELECTRIC FUNCTION (independent particle, no local field effects)						
	X	Y	Z	XY	YZ	ZX
0.000000	7.783366	7.783366	7.783366	-0.000000	0.000000	-0.000000
0.734348	7.860895	7.860895	7.860895	-0.000000	0.000000	-0.000000
1.468696	8.107255	8.107255	8.107255	-0.000000	0.000000	-0.000000
2.293944	8.571640	8.571640	8.571640	-0.000000	0.000000	-0.000000
2.937393	9.374346	9.374346	9.374346	-0.000000	0.000000	-0.000000
3.671741	10.856112	10.856112	10.856112	-0.000000	0.000000	-0.000000
4.406689	15.132290	15.132290	15.132290	-0.000000	0.000000	-0.000000
5.140437	28.755103	28.755103	28.755103	-0.000000	0.000000	-0.000000
5.874785	14.494572	14.494572	14.494572	-0.000000	0.000000	-0.000000

Fig.: 计算 SiC 输出文件中的动态介电函数的虚部和实部。

GW 计算: 静态计算输入文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

为完成 *GW* 计算, 首先需要完成静态计算:

```
system Si
5.430
0.5 0.5 0.0
0.0 0.5 0.5
0.5 0.0 0.5
2
cart
0.00 0.00 0.00
0.25 0.25 0.25
```

ISMEAR	=	0
SIGMA	=	0.01
EDIFF	=	1.E-8

6x6x6
0
G
6 6 6
0 0 0

Fig.: 为实现 Si 的 *GW* 计算, 所需的标准 DFT 计算的 POSCAR(左)、INCAR(中) 和 KPOINTS(右).

GW 计算: 动态介电函数计算

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

GW 计算还需要 DFT 计算的波函数 WAVECAR(含有大量的空轨道) 和波函数导数 WAVEDER

计算与光学动态介电函数的计算类似

```
# Frequency dependent dielectric tensor without
# local field effects
ALGO = Exact
NBANDS = 64
LOPTICS = .TRUE. ; CSHIFT = 0.1
NEDOS = 2000
# you might try
#LPEAD = .TRUE.

ISMEAR = 0
SIGMA = 0.05
EDIFF = 1E-8
```

Fig.: 为支持 Si 的 GW 计算, 动态计算获得 WAVECAR 和 WAVEDER 的控制文件.

GW 计算: G_0W_0 计算控制文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

只完成单步(不迭代) GW 计算, 得到准粒子(quasi-particle, QP)能量, 称为 G_0W_0

```

# Frequency dependent dielectric tensor including
# local field effects within the RPA (default) or
# including changes in the DFT xc-potential (LRPA=.FALSE.).
# N.B.: beware one first has to have done a
# calculation with ALGO=Exact, LOPTICS=.TRUE.
# and a reasonable number of virtual states (see above)
ALGO = GWO ; LSPECTRAL = .TRUE. ; NOMEGA = 50

# be sure to take the same number of bands as for
# the LOPTICS=.TRUE. calculation, otherwise the
# WAVEDER file is not read correctly
NBANDS = 64

# Add this to update the quasiparticle energies
# in the Green's function (GWO)
#NELM = 4

ISMEAR = 0
SIGMA = 0.05
EDIFF = 1E-8

```

Fig.: Si 的 G_0W_0 计算的控制文件.

GW 计算: G_0W_0 准粒子能量

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

k-shifts <ps>[0] G(Iteration)W_0 [ps]<K>: iteration 1							
for GW calculations column KS-energies equals K-energies in previous step and V_KS(KS)= KS-energies - <(T + V_ion + V_H> + <V_ion>*V_ion^<1> + <V_X>*1)							
k-point 1 : 0.0000 0.0000 0.0000							
band No.	KS-energies	K-energies	sign(KS)	V_KS(KS)	V^KS_X(r,r')	Z	occupation
1	-6.4888	-6.8443	-11.8058	-10.4578	-17.5189	0.6487	2.0000 1.1898
2	5.4800	5.1258	-11.8752	-11.4668	-12.7298	0.7565	2.0000 0.0615
3	5.4800	5.1258	-11.8752	-11.4668	-12.7298	0.7565	2.0000 0.0615
4	5.4800	5.1258	-11.8752	-11.4668	-12.7298	0.7565	2.0000 0.0615
5	8.0443	8.3168	-9.7418	-10.1038	-5.7364	0.7504	0.0000 -0.0596
6	8.0443	8.3168	-9.7418	-10.1038	-5.7364	0.7504	0.0000 -0.0596
7	8.0443	8.3168	-9.7418	-10.1038	-5.7364	0.7504	0.0000 -0.0596
8	8.0407	9.2318	-10.5351	-11.0594	-6.0662	0.7466	0.0000 -0.1367
k-point 2 : 0.1667 0.0000 0.0000							
band No.	KS-energies	K-energies	sign(KS)	V_KS(KS)	V^KS_X(r,r')	Z	occupation
1	-6.1276	-6.4929	-11.8487	-10.4985	-17.3978	0.6543	2.0000 1.1373
2	3.0946	2.6988	-11.4459	-10.9963	-13.1354	0.7335	2.0000 0.0590
3	5.8279	4.6681	-11.7053	-11.2282	-12.6625	0.7541	2.0000 0.0655
4	5.8279	4.6681	-11.7053	-11.2282	-12.6625	0.7541	2.0000 0.0655
5	7.8309	8.0881	-9.8694	-10.2097	-5.8680	0.7556	0.0000 -0.0593
6	8.6943	8.9783	-9.8828	-10.2533	-5.6768	0.7450	0.0000 -0.0711
7	8.6943	8.9783	-9.8828	-10.2533	-5.6768	0.7450	0.0000 -0.0711
8	10.9341	11.2596	-10.4828	-10.9278	-5.5632	0.7316	0.0000 -0.1367
k-point 15 : -0.3333 0.3333 0.1667							
band No.	KS-energies	K-energies	sign(KS)	V_KS(KS)	V^KS_X(r,r')	Z	occupation
1	-3.2144	-3.5979	-11.4765	-10.9195	-16.5116	0.6885	2.0000 0.7032
2	1.3749	-1.7669	-10.3682	-10.8069	-15.8969	0.6345	2.0000 0.4356
3	1.3630	1.0054	-10.3682	-10.8069	-15.1469	0.7175	2.0000 0.4245
4	2.7122	2.2686	-11.0131	-10.4678	-12.0029	0.7359	2.0000 0.0945
5	8.8440	8.9979	-9.2998	-9.4944	-5.8588	0.7529	0.0000 -0.0762
6	9.0436	9.2868	-9.6618	-9.9881	-5.2332	0.7456	0.0000 -0.0855
7	11.5986	11.8068	-9.5709	-9.8535	-4.4305	0.7367	0.0000 -0.1912
8	12.0104	12.2644	-9.7522	-10.1022	-4.2764	0.7259	0.0000 -0.2350
k-point 16 : -0.3333 0.5000 0.1667							
band No.	KS-energies	K-energies	sign(KS)	V_KS(KS)	V^KS_X(r,r')	Z	occupation
1	-2.2240	-2.6039	-11.5026	-10.9558	-16.0663	0.6937	2.0000 0.5575
2	-2.2240	-2.6039	-11.5026	-10.9558	-16.0663	0.6937	2.0000 0.5575
3	1.8279	1.3633	-18.7814	-18.1388	-12.9637	0.7221	2.0000 0.1228
4	1.8279	1.3633	-18.7814	-18.1388	-12.9637	0.7221	2.0000 0.1228
5	8.2346	8.3974	-9.3322	-9.5472	-5.1975	0.7571	0.0000 -0.0682
6	8.2346	8.3974	-9.3322	-9.5472	-5.1975	0.7571	0.0000 -0.0682
7	12.2605	12.5134	-9.8020	-10.1486	-4.3667	0.7298	0.0000 -0.2435
8	12.2605	12.5134	-9.8020	-10.1486	-4.3667	0.7298	0.0000 -0.2435

Fig.: Si 的 G_0W_0 计算输出文件中的准粒子能量本征值。

GW 计算: GW_0 计算控制文件

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

准粒子能量通过迭代计算得到的, 称为 GW_0 计算

只要在 G_0W_0 基础上引入迭代控制参数 **NELM** 即可

```
# Frequency dependent dielectric tensor including
# local field effects within the RPA (default) or
# including changes in the DFT XC-potential (LRPA=.FALSE.).
# N.B.: beware one first has to have done a
# calculation with ALGO=Exact, LOPTICS=.TRUE.
# and a reasonable number of virtual states (see above)
ALGO = GWO ; LSPECTRAL = .TRUE. ; NOMEGA = 50

# be sure to take the same number of bands as for
# the LOPTICS=.TRUE. calculation, otherwise the
# WAVEDER file is not read correctly
NBANDS = 64

# Add this to update the quasiparticle energies
# in the Green's function (GWO)
NELM = 4

ISMEAR = 0
SIGMA = 0.05
EDIFF = 1E-8
```

Fig.: Si 的 GW_0 计算的控制文件.

GW 计算: 带隙修正

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

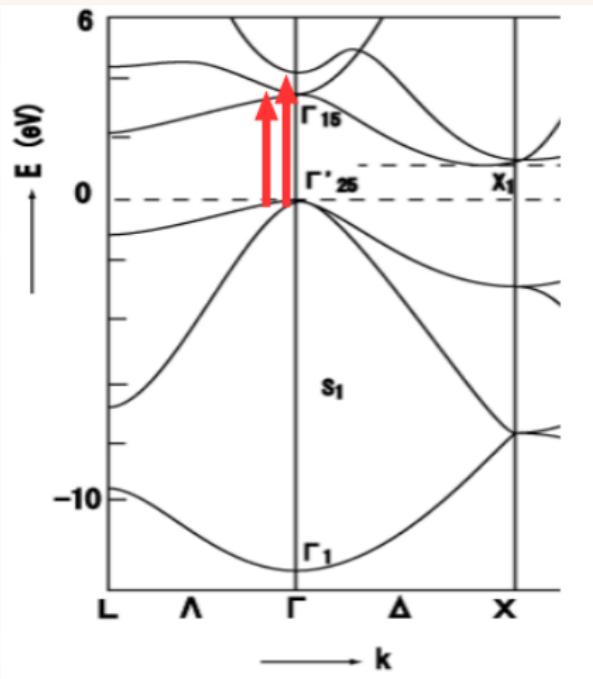


Fig.: Si 的 DFT 和 GW 计算的能带 (局部) 和 Γ 点的带隙变化.

VASP 其余算例

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

- 旋-轨耦合 (Spin-Orbital coupling, SOC)
- 非共线磁性 (nonlinear magnetization)

与 DFT+U、光学介电函数和 GW 计算类似，主要是控制参数文件 INCAR 的修改

请参阅 VASP 官网有关算例^[2]

说明:

本讲义算例主要来源

- 文献 [1] 中的 VASP 算例
- VASP 官网算例部分 [2]

[LDA+U 计算、光学介电函数、 \$GW\$ 校正的计算参数设置和相关内容](#)

因 VASP 版本的不同，及用户用于计算的 POTCAR 数据差异，所以重复讲义中算例时，计算过程和结果的数据，绝对数值可能会有一点出入，但应该不会差别太大。

卖油翁：无他但手熟尔

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

所謂解牛斲輪者何異

欽定四庫全書
陳康肅公善射當世無雙公亦以此自矜嘗射於
家圃有賣油翁釋擔而立睨之久而不去見其發矢
十中八九但微頷之康肅問曰汝亦知射乎吾射不
亦精乎翁曰無他但手熟爾康肅忿然曰爾安敢輕
吾射翁曰以我酌油知之乃取一葫蘆置於地以錢
覆其口徐以杓酌油澆之自錢孔入而入錢不濕
因曰我亦無他惟手熟爾康肅笑而遣之此與莊生

卷上

歸田錄

十一



Fig.: 欧阳修 (1007-1072) 《欧阳文忠公集·归田录》卷上

主要参考文献

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

- [1] J.-G. Lee, *Computational Materials Science: an introduction* (2nd Edition), CPC Press, (2017)
- [2] <https://www.vasp.at/wiki/index.php/Category:Examples>
- [3] <https://github.com/orest-d/p4vasp>
- [4] <https://jp-minerals.org/vesta/en/>
- [5] J. M. Thijssen. *Computational Physics* (2nd Edition) (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2007)
- [6] H. Bentmann and A. A. Demkov and R. Gregory and S. Zollner. *Phys. Rev. B* **78** (2008), 205302
- [7] Landolt-Börnstein, *Structure Data of Elements and Intermetallic Phase*, Springer Inc., (1991)
- [8] H. E. Schäfer. *Phys. Status Solidi A* **102** (1987), 47
- [9] T. R. Mattson and A. E. Mattson. *Phys. Rev. B* **66** (2002), 214110
- [10] S.-C. Lee, J.-H. Choi and J. G. Lee. *J. Nuclear Mat.* **383** (2009), 244
- [11] J. H. Kim, Y. D. Kwon, P. Yonathan,I. Hidayat,J. G. Lee, J.-H. Choi and S.-C. Lee. *J. Matt. Sci.* **44** (2009), 1828
- [12] R. B. Getman, Y. Xu and W. F. Schneider. *J. Phys. Chem.* **112** (2008), 9559
- [13] M. C. Lischka, C Mosch and A. Groß. *Electrochim. Acta..* **52** (2007), 2219
- [14] <https://gist.github.com/Ionizing/1ac92f98e8b00a1cf6f16bd57694ff03>

主要参考文献 (cont.)

- [15] Q. Pang, Y. Zhang, J.-M. Zhang and K.-W. Xu. *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011), 3047
- [16] J. Wintterlin, R. Schuster and G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 123
- [17] <http://phonopy.sourceforge.net/>
- [18] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov and J. Zaanen., *Phys. Rev. B*, **52** (1995), R5467
- [19] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys and A. P. Sutton., *Phys. Rev. B*, **57** (1998), 1505
- [20] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller and F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **73** (2006), 045112

VASP 算例
举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

VASP 算例 举要

原子/分子计
算

面心立方 Pt
晶胞计算

收敛测试

Si 的电子结
构: 态密度与
能带

Pt 超晶胞计
算

Pt (111) 表
面的计算

NEB 方法与反
应过渡态搜索

Pt (111) 表
面催化计算

Si 的声子计算

其他计算

谢谢大家！