

量子材料的第一性原理计算

上机练习教程

Zhiming Xu

2023.07

Contents

1 前言	3
2 准备工作	3
2.1 Linux 系统	3
2.2 PBS 作业管理系统	3
3 专题一: 块体材料 (diamond & fcc Si) 电子结构的第一性原理计算	5
3.1 结构弛豫	5
3.2 静态自洽	6
3.3 能带计算	7
3.4 计算参数测试	9
3.4.1 截断能 ENCUT 的测试	9
3.4.2 KPOINTS 及展宽方式 (ISMEAR, SIGMA) 的测试	10
4 专题二: 二维拓扑材料 Xene 系列的拓扑电子性质的计算研究	13
4.1 Graphene 的基本电子结构计算与能带投影分析	13
4.2 Graphene Dirac points 的应变调控	13
4.3 不同层厚及层间堆垛方式下 graphene 的电子结构	14
4.4 Xene (X = Si, Ge, Sn) 的结构与电子性质: 以 stanene 为例	14
4.5 Decorated stanene 的晶格结构与电子结构	14
4.6 Stanene 及 Decorated stanene 的拓扑电子性质的研究	14
5 专题三: 三维拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 族材料的拓扑电子性质的计算研究	15
5.1 Bi_2Se_3 族材料的电子结构及能带反转分析	15
5.2 Bi_2Se_3 族材料的 Z_2 拓扑数及拓扑表面态的计算	15
5.3 静水压调控 Bi_2Se_3 族材料的电子结构与拓扑性质	16
5.4 Bi_2Se_3 族材料薄膜的电子结构与拓扑性质	17

6 专题四: 磁性拓扑材料 MnBi_2Te_4 族的磁性与拓扑电子性质的计算研究	18
6.1 XBi_2Te_4 族材料的磁性性质及应变调控的计算研究	19
6.2 不同维度与层厚下 MnBi_2Te_4 的拓扑性质的计算研究	19
6.3 磁耦合及磁矩朝向对 MnBi_2Te_4 拓扑性质的调控	19
6.4 应力应变对 MnBi_2Te_4 族材料磁性和拓扑性质的调控	20
6.5 电场对 MnBi_2Te_4 薄膜拓扑性质的调控	20
6.6 XBi_2Te_4 族异质结的磁性与拓扑性质的计算研究	20
7 大作业选题参考	21
7.1 多层石墨烯体系的电子结构及狄拉克点的应变调控	21
7.2 锡烯的拓扑电子性质及应变/电场调控	21
7.3 Bi_2Se_3 族材料的拓扑电子性质及静水压调控	21
7.4 不同层厚的 Bi_2Se_3 族材料薄膜的电子结构与拓扑性质	21
7.5 二维磁性材料 ($\text{XBi}_2\text{Te}_4/\text{CrI}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$) 的磁性性质及应变/电场 调控	21
7.6 磁耦合及磁矩朝向调控 MnBi_2Te_4 的能带结构与拓扑性质	21

1 前言

本教程是配合徐勇老师的《量子材料的第一性原理计算》的上机课程。

上机课程以 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 软件为例, 展示利用第一性原理计算软件包进行材料电子结构计算的一般流程及重要的参数设置. 计算的量子材料实例包括: (1) 以 diamond 相 (绝缘体) 和 fcc 相 (金属) 的 Si 为例, 展示结构弛豫、静态自洽、能带与态密度计算等一般材料计算流程及重要的计算参数测试方法. (2) 以二维拓扑材料石墨烯族 Xene 系列 ($X = \text{C, Si, Ge, Sn}$) 为例, 展示准二维范德华层状材料的计算方法、量子自旋霍尔绝缘体的拓扑性质的研究方法 & 材料性质调控的计算研究. (3) 以三维强拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 族材料为例, 展示三维拓扑绝缘体的计算方法 & 材料性质调控的计算研究. (4) 以磁性拓扑材料 MnBi_2Te_4 族材料为例, 展示磁性材料的计算方法 & 磁性拓扑性质的研究方法.

本教程部分专题的部分内容参考了 VASP 及 WannierTools 的教程实例.

蓝色标注的文字包含超链接, 点击即可跳转到相应的网站/引用内容.

由于准备时间较为仓促, 各种错误不可避免. 如有问题, 可与课程助教联系.

2 准备工作

2.1 Linux 系统

多数第一性原理计算软件支持且仅支持在 Linux 操作系统上运行. 故在进行上机练习之前, 您需要对 Linux 操作系统有一定的了解, 熟悉 Linux 系统基本的命令操作. 第一次上机课程已介绍了 Linux 系统的历史及其使用, 在这里不再过多介绍.

需要注意的是, 不同的系统下默认字符编码可能不一致, 大家尽量在 Linux 系统下编辑文件 (尽量避免在 Windows 系统下编辑好文件后再上传至 Linux 系统). 在直接复制粘贴 PDF 或 word 文档中的命令或字符使用时, 也要加以小心.

2.2 PBS 作业管理系统

对于大规模高性能计算任务, 一般会提交到集群或超级计算机平台上进行计算. 在集群或者超级计算机平台上, 一般通过作业管理系统来提交计算任务. 作业管理系统可以根据用户的需求, 统一管理和调度集群的软硬件资源, 保证用户作业公平合理地共享集群资源, 提高系统利用率和吞吐率¹. PBS (Portable Batch System) 是常用的作业管理系统之一, 会根据一个集群上的可用计算节点的计算资源管理和调度所有计算作业.

我们可以通过账号和密码 (密钥) 登陆到服务器的登陆节点 (主节点). 我们需要在登陆节点上准备好输入文件和用于提交作业的 PBS 脚本 `run.sh`, 然后用 `qsub` 命令将计算任务提交到计算节点上.

¹自 可 乐. PBS 作业管理系统. [EB/OL]. 简书. (2018-05-26)[2022-07-10]. <https://www.jianshu.com/p/2f6c799ca147>.

常见 PBS 提交作业脚本格式如下:

```
0 dftcourse@w003$ cat run.sh
1 #PBS -N example
2 #PBS -l nodes=1:ppn=24
3 #PBS -l walltime=96:00:00
4
5 cd $PBS_O_WORKDIR
6 cp $PBS_NODEFILE node
7 NCORE=$(cat node | wc -l)
8
9 # Change version here according to the library used during compilation!!!
10 module load intel/19u5
11 mpirun -machinefile node -np $NCORE $vasp >> output.$PBS_JOBID
```

该脚本前三行指定了作业的属性 (以 #PBS 开头): 分别指定了作业名称、作业所需资源 (节点数: 核数) 及作业运行的最长时间.

qsub 提交作业后, 屏幕会输出作业 ID. 之后可以用 qstat 或进阶版命令 j 查看作业运行情况:

```
dftcourse@w003$ qsub run.sh
859509.w003
dftcourse@w003$ j

w003:

                               Req'd Req'd Elap
Job ID Username Queue Jobname SessID NDS TSK Memory Time S Time
-----
859509.w003 dftcours cmt example 9130 1 24 90gb 96:00 R 00:00 node22/0*24
```

"qdel 作业 ID" 命令可用于取消作业:

```
dftcourse@w003$ qdel 859509
```

3 专题一：块体材料 (diamond & fcc Si) 电子结构的第一性原理计算

本专题展示包括结构弛豫、静态自洽、能带计算等一般材料计算流程及重要的计算参数 (ENCUT, KPOINTS, ISMEAR & SIGMA) 的测试方法. 部分内容参考 VASP 官网的 tutorials: https://www.vasp.at/wiki/index.php/Cd_Si 和 https://www.vasp.at/wiki/index.php/Fcc_Si.

3.1 结构弛豫

输入文件位置:

```
/home/dftcourse/Users/Tutorial/Examples/1.Si/1.diamond/1.relax  
/home/dftcourse/Users/Tutorial/Examples/1.Si/2.fcc/1.relax
```

准备好四个输入文件 INCAR, POTCAR, POSCAR 和 KPOINTS.

POSCAR 包含晶体结构信息 (基矢及原子位置), 可以来源于实验或计算晶体结构数据库 (ICSD, Materials Project 等), 或文献, 或基于空间群和 Wyckoff positions 等信息自己构造. 基于 POSCAR 中的元素种类将各个元素的赝势按顺序合并在一起, 构造 POTCAR 文件. 需要选定交换关联泛函类型 (如 LDA, GGA-PBE)、赝势的生成方法 (PAW 或 USPP)、是否处理半芯态及 ENMAX 的大小等. 本上机练习中主要使用 PAW-PBE 类型赝势, 并采用 VASP 官网推荐的赝势类型处理半芯态及 ENMAX.

INCAR 中大多数参数有较为合理的默认值, 故不需要将所有的 tags 列出. 简洁版的 INCAR 文件如下 (仅保留必要的参数设置):

```
System = diamond Si  
ENCUT = 350  
ISTART = 0 ; ICHARG = 2  
ISMEAR = 0 ; SIGMA = 0.05  
  
IBRION = 2  
ISIF = 3  
NSW = 50 ; EDIFFG = -1E-3  
NELM = 60 ; EDIFF = 1E-6  
  
LCHARG = .FALSE.  
LWAVE = .FALSE.
```

强烈建议大家在设置 INCAR 的参数时, 先去 [VASP wiki](#) 上搜索该参数的相关说明.

与结构弛豫密切相关的参数有: IBRION (设置离子弛豫方式, 通常选择 2 共轭梯度法或 1 准牛顿法, 后者一般适用于初始结构接近稳定结构的情形), ISIF (设置弛豫的自由度 <https://www.vasp.at/wiki/index.php/ISIF>, 3 代表弛豫所有的自由度, 包括内部坐标、晶胞形状及晶格基矢), NSW (离子步最大步数) 与 EDIFFG (弛豫停止判据, 正值代表相邻两步的能量差, 单位为 eV; 负值代表原子受力的所有分量都小于 |EDIFFG|, 单位为 eV/Å; 通常取 -0.01 到 -0.001).

ENCUT 需要根据赝势中的 ENMAX 值来确定:

```
(base) dftcourse@w003$ grep ENMAX POTCAR
ENMAX = 245.345; ENMIN = 184.009 eV
```

原则上需要进行收敛性测试 (见 3.4.1). 一般而言, ENCUT 取为所有元素 ENMAX 的最大值, 可以在大部分计算中取得足够的精度. 需要注意的是, 若要进行晶胞形状或体积改变的结构弛豫, ENCUT 需要取得更大一些 (见下文).

为得到稳定的金刚石结构的硅的晶格常数, ISIF = 3. 同时由于晶格基矢变化导致倒格矢发生变化、进而导致平面波基组发生变化, 会产生 Pulay stress 的问题, 一般建议提高 ENCUT 为赝势中 ENMAX 的 1.3 倍及以上. 此外, VASP 推荐另一种得到稳定晶格常数的办法: 固定晶胞体积弛豫 (ISIF = 4), 得到 E - V 曲线, 再拟合状态方程, 具体流程可参见 <http://vaspkit.cn/index.php/48.html>.

在结构弛豫及静态自洽计算中, 需要对布里渊区采取均匀撒点的方式. 通常采用定义网格取样大小、程序自动生成的方式, 对应 KPOINTS 文件如下:

```
1 K-Mesh Generated with KP-Resolved Value 0.030
2 0
3 Monkhorst-Pack
4 10 10 10
5 0.0 0.0 0.0
```

第一行为注释行; 第二行的 0 表示自动生成 k 点; 第三行表示采用 Monkhorst-Pack 方式进行撒点 (若该行是 Gamma, 表示以 Γ 点为中心进行撒点); 第四行的三个数字分别表示沿着三个倒格矢方向的分割数; 第四行表示 k 点网络的移动量. KPOINTS 的设置需要配合展宽方法的设置进行收敛性测试 (见 3.4.2). 此外, 在开对称性 ISYM = 2 (默认值) 时, 为了更有效的计算, 需要 k 点网络的对称性与倒格子的对称性相匹配, 这导致某些晶系下只能采用 Γ -centered 的撒点方式 (参见 <https://www.vasp.at/wiki/index.php/KPOINTS>).

提交的结构弛豫的任务跑完后, 需要检查输出文件 output.Job ID 的末尾是否有 "reached required accuracy - stopping structural energy minimisation" 的信息. 如没有, 表示没有达到结构弛豫的收敛判据就停止了计算, 需要根据 output 文件及 *.e* *.o* 文件的信息判断问题所在, 通常需要把 CONTCAR 复制为 POSCAR 后重新进行弛豫.

3.2 静态自洽

输入文件位置:

```
/home/dftcourse/Users/Tutorial/Examples/1.Si/1.diamond/2.sc
```

通过结构弛豫得到稳定的构型后, 需要进行一次高精度的静态自洽计算 (晶格保持不变), 得到自洽收敛的电荷密度. 首先需要把结构弛豫得到的 CONTCAR 复制为 POSCAR:

```
dftcourse@w003$ cp CONTCAR POSCAR
```

建议大家在这一步对晶胞进行对称化, 以便后续设置能带的高对称路径 (以下命令是针对三维材料):

```
dftcourse@w003$ vaspkit -task 303
dftcourse@w003$ cp PRIMCELL.vasp POSCAR
```

该命令同时会生成 KPATH.in 和 HIGH_SYMMETRY_POINTS 文件, 是用于下一步的能带计算.

POTCAR 保持一致, KPOINTS 可以保持不变或适当增加分割数 (但若对称化后晶格基矢发生了变化, 需要重新设置分割数). INCAR 需要做一定的调整:

```
System = diamond Si
ENCUT = 250
ISTART = 0 ; ICHARG = 2
ISMear = 0 ; SIGMA = 0.05

IBRION = -1
ISIF = 3
NSW = 0 ; EDIFFG = -1E-3
NELM = 60 ; EDIFF = 1E-6

LCHARG = .TRUE.
LWAVE = .FALSE.
```

改动之处有: 不需要改变晶格基矢, 故 ENCUT 取为 POTCAR 中的 ENMAX; 晶格保持不变, 故 IBRION = -1, NSW = 0; 需要输出电荷密度文件 CHGCAR, 以用于后续的非自洽计算.

3.3 能带计算

输入文件位置:

/home/dftcourse/Users/Tutorial/Examples/1.Si/1.diamond/3.band

基于自洽收敛的电荷密度, 可进行能带结构的非自洽计算. 在该过程中, 电荷密度始终保持不变, k 点通常沿着布里渊区的高对称路径且撒点较密.

首先需要把自洽步的 CHGCAR, POSCAR 和 POTCAR 复制过来.

INCAR 调整如下:

```
System = diamond Si
ENCUT = 250
ISTART = 0 ; ICHARG = 11
ISMear = 0 ; SIGMA = 0.05

IBRION = -1
ISIF = 3
NSW = 0 ; EDIFFG = -1E-3
NELM = 60 ; EDIFF = 1E-6

LCHARG = .FALSE.
LWAVE = .FALSE.
```

改动之处有: ICHARG 取为 11, 表示从 CHGCAR 文件读取电荷密度并在电子步迭代收敛过程中保持不变; 不需要再输出电荷密度, 故 LCHARG = .FALSE.

KPOINTS 需要设置为沿着高对称路径方向并指定每条路径的分割数. 不同对称性的晶系对应的高对称路径不同, 通过查表可得. 这里推荐用 vaspkit²寻找高对称性路径. 实际上, 在自洽步对称化晶胞时, 已经生成了高对称路径文件 KPATH.in, 复制为 KPOINTS 即可:

```
dftcourse@w003$ cp KPATH.in KPOINTS
```

典型的能带计算的 KPOINTS 文件如下:

```
1 K-Path Generated by VASPKIT.
2 20
3 Line-Mode
4 Reciprocal
5 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 GAMMA
6 0.5000000000 0.0000000000 0.5000000000 X
7
8 0.5000000000 0.0000000000 0.5000000000 X
9 0.6250000000 0.2500000000 0.6250000000 U
10
11 0.3750000000 0.3750000000 0.7500000000 K
12 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 GAMMA
13
14 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 GAMMA
15 0.5000000000 0.5000000000 0.5000000000 L
16
17 0.5000000000 0.5000000000 0.5000000000 L
18 0.5000000000 0.2500000000 0.7500000000 W
19
20 0.5000000000 0.2500000000 0.7500000000 W
21 0.5000000000 0.0000000000 0.5000000000 X
```

其中第二行表示每条高对称路径的 k 点分割数, vaspkit 默认生成的值较小, 建议改为 60 或 100.

提交的作业计算结束后, 可用 EIGENVAL 中的数据绘制能带. 推荐利用 vaspkit 进行数据后处理:

```
dftcourse@w003$ vaspkit -task 211
```

会生成一系列文件, 其中 BAND.dat 和 KLINEs.dat 可用于绘制能带 (后者用于绘制高对称路径的框). 可以把这两个文件拖入到 Origin 程序绘制能带. 此外, 我在 /home/dftcourse/Users/Tutorial/Scripts 目录下放置了一个绘制能带的 python 脚本:

```
dftcourse@w003$ cp ~/Users/Tutorial/Scripts/plot_band.py .
dftcourse@w003$ python plot_band.py
```

²V. WANG, N. XU, J.-C. LIU, G. TANG, W.-T. GENG, VASPKIT: A User-Friendly Interface Facilitating High-Throughput Computing and Analysis Using VASP Code, Computer Physics Communications 267, 108033, (2021), DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108033

会生成 band.png 文件. 可通过 sz 命令传到 Windows 系统上查看.

有两处需要注意的地方:

- ① 绝对能量没有物理意义, 能带可视化时一般会减去费米能. 理论上讲, 静态自洽的计算得到的费米能会更准确. 故需要在自洽步通过以下命令得到费米能数据的文件:

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

将 FERMI_ENERGY.in 移动到能带步的目录下, 再用 vaspkit 处理数据.

此外, 绝缘体计算得到的费米能可能在 gap 中间的任意位置. 为了规范, 通常取在 gap 中央、价带顶或导带底.

- ② 由于 VASP 自洽迭代计算本征值算法的原因, 靠近 NBANDS 的能带 (最高能量的几条导带) 本征值是不准确的. 若想把这几条能带算好, 需要在 INCAR 中增大 NBANDS 的值.

3.4 计算参数测试

原则上, 在进行"结构弛豫-静态自洽-能带计算"的标准流程之前, 需要进行计算参数的测试. 测试的本质是为了在保证足够的精度下尽可能减小计算量. 在 Kohn-Sham DFT 理论中, 最重要的物理量是基态电荷密度及基态能量. 故测试是要做一系列不同精度的参数的计算, 收敛判据通常是看两组参数的基态能量差, 通常要求小于 1 meV/atom. 而对于磁性性质相关、特别是磁各向异性性能的计算, 由于涉及的能量标度往往在 meV 甚至小于 meV 量级, 故往往要求更高的收敛精度.

3.4.1 截断能 ENCUT 的测试

输入文件位置:

```
/home/dftcourse/Users/Tutorial/Examples/1.Si/1.diamond/0.test/1.ENCUT
```

ENCUT 反映了展开的平面波基组的截断能. 理论上, ENCUT 越大, 平面波基组越完备, 计算精度越高, 计算量也随之增大. ENCUT 的大小与赝势有密切的联系, 对于多数性质的计算而言, ENCUT 取为赝势中各个元素的 ENMAX 的最大值得到的精度是足够高的.

测试的输入文件与静态自洽的输入文件一致. PBS 提交脚本的作业运行部分改为 ENCUT 的循环:

```
for i in 200 250 300 350 400 450; do
en=$(grep -n ENCUT INCAR | awk -F : '{print $1}')
sed -i "$en"c ENCUT = $i " INCAR
mpirun -machinefile node -np $NCORE $vasp >> output.$PBS_JOBID
E=$(grep TOTEN OUTCAR | tail -1|awk '{print $5}')
echo $i $E >> Energy-ENCUT.dat
NPW=$(grep plane-waves OUTCAR | tail -1| awk '{print $NF}')
echo $i $NPW >> NPW.dat
Time=$(grep "Elapsed time" OUTCAR | awk '{print $NF}')
echo $i $Time >> Time.dat
```

```
done
```

任务结束后会生成: 记录总能与 ENCUT 关系的 Energy-ENCUT.dat 文件、平面波个数与 ENCUT 关系的 NPW.dat 文件和运行时间与 ENCUT 关系的 Time.dat 文件.

金刚石结构的 Si 的测试结果如下:

```
dftcourse@w003$ cat Energy-ENCUT.dat
200 -10.80447148
250 -10.82980960
300 -10.84345526
350 -10.84749019
400 -10.84934771
450 -10.84958775
```

第一列为 ENCUT, 第二列为总能, 单位均为 eV. 若相邻两行的能量差小于 1 meV/atom, 则对应的 ENCUT 能达到足够的计算精度.

3.4.2 KPOINTS 及展宽方式 (ISMEAR, SIGMA) 的测试

输入文件位置:

```
/home/dftcourse/Users/Tutorial/Examples/1.Si/1.diamond/0.test/2.KPOINTS
/home/dftcourse/Users/Tutorial/Examples/1.Si/1.diamond/0.test/3.SIGMA
```

在实际的数值计算中, 用离散的 k 点求和来代替对整个布里渊区的积分. 一般而言, k 点越密, 计算越精确; 正格矢越长, 对应的倒格矢越短, 分割数往往要求越少. 此外, 对于金属而言, 在费米能附近占据数会发生突变, 导致积分随 k 点收敛性变差. 故通常会引入展宽 (虚假的温度效应), 将占据数函数光滑化, 进而加快 k 点收敛. 但虚假的温度效应的引入会使得总能多出额外的熵值 (OUTCAR 文件中的 $\text{entropy } T \cdot S$, 可以通过命令: `grep EENTRO OUTCAR` 来查看), 一般要求该值小于 1 meV/atom.

ISMEAR 及 SIGMA 的选取可参考 <https://www.vasp.at/wiki/index.php/ISMEAR>. 简单总结一下:

- (1) 若已知体系是金属或绝缘体: 金属的结构弛豫可以用 $\text{ISMEAR} = 1$ 或 2 及合适的 SIGMA 值 (使得 $\text{entropy } T \cdot S < 1 \text{ meV/atom}$; $\text{SIGMA} = 0.2$ 通常是一个合理的选取); 其余类型的计算可以用无展宽的 $\text{ISMEAR} = -5$, 但该方法一定要过 Γ 点、 k 点数目不能少于 3 个且不能用于能带计算, 否则需要用 $\text{ISMEAR} = 0$ 和一个小的 $\text{SIGMA} = 0.03 \sim 0.05$ (同样需要保证 $\text{entropy } T \cdot S < 1 \text{ meV/atom}$).
- (2) 若对体系无任何先验知识, 需要使用 $\text{ISMEAR} = 0$ 和一个小的 $\text{SIGMA} = 0.03 \sim 0.05$.

不同 ISMEAR 方式的 SIGMA 值无法比较; $\text{ISMEAR} = -5$ 不需要设置 SIGMA 值.

首先固定 ISMEAR 和 SIGMA, 测试 KPOINTS 的收敛性. 跑一个关于分割数的循环:

```
for i in 7 8 9 10 11 12 13 14 ; do
cat > KPOINTS <<!
```

```

testKPOINTS
0
Monkhorst-Pack
  $i $i $i
0.0 0.0 0.0
!
mpirun -machinefile node -np $NCORE $vasp >> output.$PBS_JOBID
IBZK=$(head -2 IBZKPT |tail -1)
E=$(grep TOTEN OUTCAR |tail -1|awk '{print $5}')
echo $i $IBZK $E >> Energy-kmesh.dat
Time=$(grep "Elapsed time" OUTCAR | awk '{print $NF}')
echo $i $Time >> Time.dat
done

```

任务结束后会生成: 记录分割数、不可约布里渊区 k 点数目与总能关系的 Energy-kmesh.dat 文件和运行时间与 ENCUT 关系的 Time.dat 文件。

金刚石结构的 Si 在 Monkhorst-Pack 撒点下的测试结果如下:

```

dftcourse@w003$ cat Energy-kmesh.dat
7 20 -10.83452530
8 60 -10.84381516
9 35 -10.84206379
10 110 -10.84378270
11 56 -10.84345526
12 182 -10.84381226
13 84 -10.84370501
14 280 -10.84379980

```

第一列为各个倒格矢方向的分割数, 第二列是对称性约化后的不可约布里渊区 k 点数目 (IBZKPT 的第二行), 第三列是总能. 理论上计算的精度及时间取决于不可约布里渊区 k 点数目. 可以看到, 由于 Monkhorst-Pack 撒点方式具有奇数过 Γ 点而偶数不过 Γ 的特性, 导致不可约布里渊区 k 点数目呈现奇偶震荡的现象; 而 Γ -centered 的撒点方式不会出现这种现象. 金属体系的 k 点收敛性一般要更差一些. 金刚石 Si(绝缘体) 与 fcc Si(金属) 的 KPOINTS 测试结果可以支持这一点.

之后测试固定 ISMEAR 下 entropy 值随 SIGMA 的变化, 及不同 SIGMA 下 KPOINTS 收敛性的变化. 关于 SIGMA 设置的循环脚本如下:

```

for i in 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10; do
sigma=$(grep -n SIGMA INCAR | awk -F : '{print $1}')
sed -i "$sigma" SIGMA = $i INCAR
mpirun -machinefile node -np $NCORE $vasp >> output.$PBS_JOBID
E=$(grep TOTEN OUTCAR |tail -1|awk '{print $5}')
echo $i $E >> Energy-SIGMA.dat
TS=$(grep EENTRO OUTCAR |tail -1|awk '{print $NF}')
echo $i $TS >> Entropy-SIGMA.dat
done

```

任务结束后会生成: 记录总能与 SIGMA 关系的 Energy-SIGMA.dat 文件和 entropy 与 SIGMA 关系的 Entropy-SIGMA.dat 文件. 一般而言, 固定 ISMEAR, SIGMA 越

大, entropy 越大, 同时 k 点越容易收敛; 同样的 ISMEAR 与 SIGMA 设置, 金属的 entropy 值明显大于绝缘体.

4 专题二：二维拓扑材料 Xene 系列的拓扑电子性质的计算研究

本专题展示二维拓扑材料 Xene 系列 ($X = \text{C, Si, Ge, Sn}$) 的电子结构及拓扑性质的计算研究. 内容包括: 二维材料的计算方法及真空层厚度、范德华修正的测试; 能带投影分析; 自旋轨道耦合的设置; 层厚、层间堆垛方式、应变调控、化学修饰对拓扑电子性质的影响; 利用 Wannier90 构造紧束缚哈密顿量、WannierTools 计算表面态的拓扑性质计算方法, 等.

4.1 Graphene 的基本电子结构计算与能带投影分析

- 二维材料在某一方向 (通常设为 z 方向) 不具有周期性, 而 VASP 是在三个方向上都采用周期性边界条件, 故需要设置 slab 晶格模型, 在 z 方向设置真空层, 相应方向的 KPOINTS 设置为 1. 真空层的厚度需要进行测试 (一般在 10 \AA 以上): 太薄, 层间会有相互作用, 无法模拟二维材料的特性; 太厚, 展开的平面波个数会增加, 计算量增大. 测试的提交脚本放在 `/home/dftcourse/Users/Tutorial/Examples/2.Xene-family/1.graphene/0.testVacuumLayer`.
- 弛豫二维材料体系尽量避免使用 $\text{ISIF} = 3$, 因层与层间的相互作用通常会降低能量, 完全放开弛豫有时会弛豫掉真空层. 建议在保持足够厚的真空层条件下使用 $\text{ISIF} = 4$, 或采用[固定某一基矢的结构弛豫方法](#). 后者需要修改 `constr_cell_relax.F` 并重新编译 VASP, w003 服务器上有编译好的版本: `/home/dftcourse/bin/vasp_ncl_fix-c_intel20u1`.
- 能带投影可以看出能带中的各个 Bloch 态是由哪个原子的哪个轨道贡献, 需要在能带计算步在 INCAR 中加入

```
LORBIT = 11
```

投影信息在 PROCAR 中, 可以参考教程[以投影能带为例绘制气泡图](#)进行投影能带的绘制. 观察 graphene 的狄拉克锥是由哪个轨道贡献.

4.2 Graphene Dirac points 的应变调控³

- 对单层 graphene 施加双轴应变 (更改晶格常数), 此时体系对称性未发生变化. 观察 Dirac points 是否发生变化、费米速度 (狄拉克锥的色散斜率) 如何发生变化.
- 对单层 graphene 分别沿着 armchair 和 zigzag 方向施加单轴应变, 此时体系的三重旋转对称性被破缺. 观察狄拉克锥如何演化. Dirac points 是消失了还是移动到其它位置了? 如何在整个布里渊区内寻找 Dirac points?

³Phys. Rev. B 78, 075435 (2008)

4.3 不同层厚及层间堆垛方式下 graphene 的电子结构⁴

- 计算研究不同层厚的 graphene 的最稳定堆垛方式, 并比较不同堆垛类型的电子结构.

范德华层状材料的薄膜与块体需要考虑范德华作用修正 (参见<https://www.vasp.at/wiki/index.php/IVDW>) 或使用范德华密度泛函 (参见https://www.vasp.at/wiki/index.php/Nonlocal_vdW-DF_functionals). 测试 bi-layer graphene 在 LDA, GGA-PBE, GGA-PBE + 范德华修正, 范德华密度泛函等不同方法下的层间距及剥离能.

4.4 Xene (X = Si, Ge, Sn) 的结构与电子性质: 以 stanene 为例⁵

- 以拉伸了晶格常数的 graphene (约为 4.7 Å) 为初始结构进行弛豫; 再以 buckled 的结构 (使得 unit cell 中的两个原子不在同一高度) 作为初始结构进行弛豫; 找到稳定的构型并计算电子结构.
- 自旋轨道耦合效应 (spin-orbit coupling, SOC) 对能带结构的影响: 在静态自洽及能带计算步的 INCAR 中加入以下参数:

```
LSORBIT = .TRUE.  
MAGMOM = 6*0
```

第二行表示每个原子的三个方向磁矩都设为 0, 表明该体系为非磁体系. 设置该参数后会加快电子步收敛, 并能正确得到体系的对称性. 比较加 SOC 前后的能带结构.

4.5 Decorated stanene 的晶格结构与电子结构

- 用氢原子或卤族原子饱和 Sn 的 p_z 轨道, 研究其晶格结构与能带结构; 分析费米能附近的轨道成分, 研究应变对能带结构的调控; 分析 SOC 效应对能带结构的影响 [[Phys. Rev. Lett. 111, 136804 \(2013\)](#)].

4.6 Stanene 及 Decorated stanene 的拓扑电子性质的研究

- 计算占据态的宇称与 Z_2 拓扑数, 分析能带反转 (宇称与 Z_2 拓扑数的计算方法见 5.2 节)
- 计算应变 [[Phys. Rev. Lett. 111, 136804 \(2013\)](#)]/电场对 Stanene 及 Decorated stanene 的电子结构与拓扑性质的调控. VASP 加电场的方法见 6.5 节.
- 利用 Wannier90 构造紧束缚哈密顿量, 利用 WannierTools 计算边缘态 (供学有余力的同学选做, 可参考 5.2 节)

⁴Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009)

⁵Phys. Rev. Lett. 111, 136804 (2013)

5 专题三：三维拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 族材料的拓扑电子性质的计算研究

本专题展示三维拓扑绝缘体 VA_2VIA_3 ($\text{VA} = \text{Bi}, \text{Sb}$; $\text{VIA} = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$) 的电子结构及拓扑性质的计算研究. 内容包括: 基本电子结构及 SOC 引起能带反转的轨道投影分析; \mathbb{Z}_2 拓扑数及拓扑表面态的计算; 压力调控拓扑电子性质; 量子局域效应对拓扑性质的影响等.

5.1 Bi_2Se_3 族材料的电子结构及能带反转分析

- 计算 Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 和 Sb_2Se_3 的电子结构; 通过轨道投影, 观察 SOC 引起 Γ 点轨道成分的变化 [Nat. Phys. 5, 438 (2009)]. Bi_2Se_3 的晶格结构已放在 /home/dftcourse/Users/Tutorial/Examples/3.Bi2Se3-family 目录下, 其它化合物的结构可由其替换元素后弛豫得到. 对应该结构的 k 空间高对称路径 KPATH.in 也放在该目录下.

对于 Bi_2Se_3 族材料, 层状的晶胞 (服务器上提供的 POSCAR) 不是标准对称化的晶胞, 但计算量更少、数值精度更高.

5.2 Bi_2Se_3 族材料的 \mathbb{Z}_2 拓扑数及拓扑表面态的计算

- \mathbb{Z}_2 拓扑数可以通过 Wilson loop 来计算. 特别地, 对于有空间反演对称性的体系, 只需要计算布里渊区中时间反演不变点处占据态波函数的宇称 (取 Kramers 简并态中的一个) 的乘积: +1 表示 $\mathbb{Z}_2 = 0$, 体系是拓扑平庸的; -1 表示 $\mathbb{Z}_2 = 1$, 体系是拓扑非平庸的.

宇称的计算可以通过 irvsp 软件来实现. 计算流程如下:

(1) 在静态自洽得到 CHGCAR 后, 对 INCAR 做如下修改:

```
ICHARG = 11
LCHARG = .FALSE.
LWAVE = .TRUE.
```

即进行非自洽计算并输出波函数.

KPOINTS 采用手动输入模式, 取为 8 个时间反演不变点 (满足 $-\mathbf{k}=\mathbf{k}+\mathbf{G}$):

```
TRIM
8
Direct
0.0 0.0 0.0 1.0
0.5 0.0 0.0 1.0
0.0 0.5 0.0 1.0
0.5 0.5 0.0 1.0
0.0 0.0 0.5 1.0
0.5 0.0 0.5 1.0
0.0 0.5 0.5 1.0
0.5 0.5 0.5 1.0
```


最后一列表示各个 k 点的相对权重, 手动输入 k 点时必须设置.

对于二维体系, 只需设置前 4 个点.

(2) 计算结果后, 输入以下命令, 得到记录时间反演不变点的不可约表示特征值的 ir.out 文件:

```
dftcourse@w003$ ml intel/20u1
dftcourse@w003$ irvsp -sgn 166 > ir.out
IRREP END-----Congratulations you finished the calculation.
```

其中 166 表示空间群的群号, 可用 "vaspkit -task 601 | grep Space" 命令查看.

我们只关注时间反演不变点的宇称的本征值, 即关注 I 对称操作那一列的符号 (见下图中红色框).

bnd	ndg	eigval	E	2C3	3C2	I	2IC3	3IC2	
1	2	-9.907775	2.00-0.00i	1.00-0.00i	-0.00+0.00i	2.00-0.00i	1.00-0.00i	-0.00+0.00i	=G4+
3	2	-8.677498	2.00-0.00i	1.00-0.00i	0.00-0.00i	-2.00+0.00i	-1.00+0.00i	-0.00+0.00i	=G4-
5	2	-8.626362	2.00-0.00i	1.00-0.00i	-0.00+0.00i	2.00-0.00i	1.00-0.00i	-0.00+0.00i	=G4+
7	2	-5.317629	2.00-0.00i	1.00-0.00i	-0.00-0.00i	-2.00-0.00i	-1.00+0.00i	0.00+0.00i	=G4-
9	2	-4.550724	2.00-0.00i	1.00+0.00i	0.00+0.00i	2.00-0.00i	1.00+0.00i	0.00+0.00i	=G4+
11	2	1.757162	2.00-0.00i	1.00-0.00i	-0.00-0.00i	-2.00+0.00i	-1.00+0.00i	-0.00+0.00i	=G4-
13	2	1.964422	2.00-0.00i	1.00-0.00i	-0.00+0.00i	2.00-0.00i	1.00-0.00i	0.00+0.00i	=G4+
15	2	2.521889	2.00-0.00i	1.00+0.00i	0.00+0.00i	-2.00+0.00i	-1.00-0.00i	-0.00-0.00i	=G4-
17	2	2.676954	2.00+0.00i	-2.00+0.00i	0.00-0.00i	-2.00+0.00i	2.00-0.00i	0.00+0.00i	=G5- + G6-
19	2	2.692805	2.00-0.00i	1.00-0.00i	-0.00-0.00i	2.00-0.00i	1.00-0.00i	-0.00-0.00i	=G4+
21	2	3.034465	2.00+0.00i	-2.00+0.00i	-0.00-0.00i	2.00+0.00i	-2.00+0.00i	-0.00-0.00i	=G5+ + G6+
23	2	3.337466	2.00-0.00i	1.00+0.00i	-0.00-0.00i	-2.00+0.00i	-1.00-0.00i	-0.00+0.00i	=G4-
25	2	3.723465	2.00+0.00i	-2.00-0.00i	-0.00-0.00i	-2.00+0.00i	2.00+0.00i	-0.00+0.00i	=G5- + G6-
27	2	4.146030	2.00-0.00i	1.00+0.00i	0.00+0.00i	2.00-0.00i	1.00+0.00i	-0.00+0.00i	=G4+
29	2	4.572903	2.00+0.00i	1.00+0.00i	-0.00+0.00i	-2.00-0.00i	-1.00-0.00i	-0.00-0.00i	=G4-
31	2	5.625432	2.00+0.00i	1.00+0.00i	0.00-0.00i	2.00+0.00i	1.00+0.00i	-0.00-0.00i	=G4+
33	2	5.922847	2.00-0.00i	1.00+0.00i	-0.00-0.00i	-2.00+0.00i	-1.00-0.00i	0.00+0.00i	=G4-
35	2	6.329535	2.00+0.00i	-2.00+0.00i	-0.00-0.00i	2.00+0.00i	-2.00-0.00i	-0.00-0.00i	=G5+ + G6+

通过计算所有时间反演不变点处的所有占据态波函数的宇称乘积, 即可得到 Z_2 的值.

• 拓扑表面态的计算需要利用 Wannier90 构造紧束缚哈密顿量, 并利用 WannierTools 计算表面态. 该部分内容供学有余力的同学选做.

w003 服务器上编译好的软件位置:

(1) 可以输出 wannier90 需要的文件的 VASP 版本:

/home/dftcourse/bin/vasp_ncl_w90

(2) wannier90 可执行文件: /home/dftcourse/bin/wannier90.x

(3) wannierTools 可执行文件: /home/dftcourse/bin/wt.x

可以参考的网络资源: [VASP+wannier90 构造紧束缚模型](#), [WannierTools 教程之拓扑绝缘体—Bi₂Se₃](#).

5.3 静水压调控 Bi₂Se₃ 族材料的电子结构与拓扑性质

• 研究静水压对 Bi₂Se₃, Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ 和 Sb₂Se₃ [Phys. Rev. B 89, 035101 (2014)] 的晶体结构、电子结构和拓扑性质的影响.

三维块体材料加压的方法: 在结构弛豫时使用如下参数:

```
ISIF = 3
PSTRESS = 10
```

第二行表示加入 10 kBar 的静水压 (hydrostatic pressure).

5.4 Bi_2Se_3 族材料薄膜的电子结构与拓扑性质

- 研究不同层厚的 Bi_2Se_3 与 Bi_2Te_3 [[Phys. Rev. B 81, 041307\(R\) \(2009\)](#)] 薄膜的电子结构和拓扑性质.

6 专题四: 磁性拓扑材料 MnBi_2Te_4 族的磁性与拓扑电子性质的计算研究

本专题展示磁性拓扑材料 XB_2T_4 ($X = \text{Mn}, \text{V}, \text{Ni}, \text{Eu}$; $B = \text{Bi}, \text{Sb}$; $T = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$) 的磁性性质及拓扑电子性质的计算研究. 内容包括: 磁性性质的计算研究; 磁性拓扑性质的计算研究; 层厚、磁耦合及磁矩朝向、应力应变、电场及异质结工程对磁性和拓扑性质的调控; 等.

本专题涉及磁性材料的计算. 建议大家先跑一遍 VASP 官网上关于 magnetism 的教程: https://www.vasp.at/wiki/index.php/Magnetism_-_Tutorial.

- 自旋极化的计算: 以 NiO 为例 (<https://www.vasp.at/wiki/index.php/NiO>), 需要在 INCAR 中加入如下参数:

```
ISPIN = 2
MAGMOM = 2.0 -2.0 2*0
```

ISPIN = 2 表示开自旋极化进行计算. MAGMOM (<https://www.vasp.at/wiki/index.php/MAGMOM>) 指定每个原子的初始磁矩大小. 该 POSCAR 中前 2 个原子为 Ni 原子, 该参数设置表示该初始磁构型是反铁磁耦合. 若设为铁磁耦合, 参数如下:

```
ISPIN = 2
MAGMOM = 2.0 2.0 2*0
```

磁性材料从结构弛豫开始就需要打开自旋极化.

- DFT + U 方法: 磁性材料大多数涉及局域的 d 或 f 轨道, 自相互误差较大, 需要引入轨道依赖的交换关联泛函, 如 DFT + U 方法. 相关参数设置如下:

```
LDAU = .TRUE.
LDAUTYPE = 2
LDAUL = 2 -1
LDAUU = 3.0 0.0
LDAUJ = 0.0 0.0
LDAUPRINT = 2
```

需要指定每个原子的某个角动量的轨道加 U . 相关参数的意义请查阅 VASP wiki. DFT + U 方法中的 U 值的选取具有一定的经验性. 若有实验数据作为支撑, 可以通过能隙、磁基态构型、晶格参数等来确定 U 值的范围; 或参考计算文献中类似材料体系的 U 值选取. 计算研究中通常需要做 U 值的测试, 看研究的物理性质对 U 值的选取是否敏感.

- 非共线磁构型的计算: 原子的磁矩朝向不共线, 此时无法用 spin-up 和 spin-down 来区分, 需要指定笛卡尔坐标系的 x, y, z 三个方向上的磁矩大小. 相关参数设置如下:

```
LNONCOLLINEAR = .TRUE.
MAGMOM = 1 0 0 0 1 0
```

注: 该体系有 2 个原子, 磁矩朝向分别为 x 方向和 y 方向.

• SOC 与磁各向异性: 不考虑 SOC 时无磁各向异性, 对磁矩整体做旋转操作, 体系能量不变. 考虑 SOC 后会产生磁各向异性, 磁矩朝向改变, 体系能量也发生变化, 进而产生易磁化方向和难磁化方向的区分. 相关参数设置如下:

```
LSORBIT = .TRUE.  
MAGMOM = 0 0 2 0 0 -2 6*0
```

开 SOC 时的 MAGMOM 设置与非共线磁构型计算的设置方法一致. 上面是 NiO 磁矩沿着 z 方向时的设置. 磁矩沿 x 方向时的设置有如下 2 种方法:

```
LSORBIT = .TRUE.  
MAGMOM = 2 0 0 -2 0 0 6*0
```

或

```
LSORBIT = .TRUE.  
MAGMOM = 0 0 2 0 0 -2 6*0  
SAXIS = 1.0 0.0 0.0
```

对于单轴晶系, 通常用自旋磁矩沿高对称轴 (面外) 和垂直高对称轴 (面内) 的基态能量差来代表磁各向异性性能.

输入文件范例:

/home/dftcourse/Users/Tutorial/Examples/4.MnBi₂Te₄-family

后缀名含义: Bulk = 体材料, ML = 单层, NSOC = 不考虑 SOC, SOC = 考虑 SOC, FM = 铁磁.

6.1 XBi₂Te₄ 族材料的磁性性质及应变调控的计算研究

- 计算单层 XBi₂Te₄ (X = Mn, V, Ni, Eu) 的基态磁构型. 计算参数与磁构型的选取可参考 [Phys. Rev. B 100, 134438 (2019)]. 对体系施加双轴或单轴应变, 观察不同磁构型的能量差的变化. 测试 U 值对磁构型能量差的影响.
- 计算单层 XBi₂Te₄ 的磁各向异性, 确定易磁化轴方向. 测试磁各向异性性能随 k 点的收敛情况. 对体系施加双轴或单轴应变, 观察磁各向异性性能的变化.
- 计算双层或块体 XBi₂Te₄ 的基态磁构型与磁各向异性性能.

6.2 不同维度与层厚下 MnBi₂Te₄ 的拓扑性质的计算研究

- 计算基态磁构型下 MnBi₂Te₄ 体材料的电子结构与拓扑性质. 分析 SOC 引起的能带反转, 并用宇称判据确定拓扑性质 [Sci. Adv. 5, eaaw5685 (2019)].
- 计算基态磁构型下 MnBi₂Te₄ 奇数层与偶数层薄膜的电子结构, 参考 [Sci. Adv. 5, eaaw5685 (2019)] 分析其拓扑性质.

6.3 磁耦合及磁矩朝向对 MnBi₂Te₄ 拓扑性质的调控

- 计算层间铁磁耦合时 MnBi₂Te₄ 体材料 [Sci. Adv. 5, eaaw5685 (2019)] 与薄膜材料的电子结构, 参考 [Phys. Rev. B 100, 121103(R) (2019)] 分析其拓扑性质.

- 计算磁矩朝向面内时 MnBi_2Te_4 体材料与薄膜材料的电子结构, 参考 [Phys. Rev. B 100, 121103(R) (2019)] 分析其拓扑性质.

6.4 应力应变对 MnBi_2Te_4 族材料磁性和拓扑性质的调控

- 对 MnB_2T_4 ($B = \text{Bi, Sb}; T = \text{Te, Se, S}$) 体材料施加静水压, 研究其磁性、电子结构与拓扑性质的演化 [Phys. Rev. B 105, 085129 (2022)].

6.5 电场对 MnBi_2Te_4 薄膜拓扑性质的调控

- 对 bilayer MnBi_2Te_4 材料施加电场, 计算电子结构的演化, 参考 [Phys. Rev. Research 2, 022025(R) (2020)] 分析其拓扑性质.

VASP 对二维体系加电场的方法: 要求加电场方向为真空层方向, 且该方向必须与其它方向垂直. 此外, 要将二维材料放在原胞的中央. 在 INCAR 中加入如下参数:

```
IDIPOL = 3
DIPOL = 0.5 0.5 0.5
LDIPOL = .TRUE.
EFIELD = 0.05
```

EFIELD 表示电场强度, 单位为 $\text{V}/\text{\AA}$. 测试 $\text{ISYM} = 2$ 与 $\text{ISYM} = -1$ 两种情况下加电场的能带结构.

6.6 XBi_2Te_4 族异质结的磁性与拓扑性质的计算研究

- 构造不同种类 $\text{XBi}_2\text{Te}_4/\text{YBi}_2\text{Te}_4$ ($X, Y = \text{Mn, V, Ni, Eu}$) 异质结, 计算其层间磁耦合特性, 并参考 [Phys. Rev. B 102, 081107 (2020)] 分析不同层间磁耦合下的拓扑性质.

7 大作业选题参考

7.1 多层石墨烯体系的电子结构及狄拉克点的应变调控

- 研究内容: 见本教程 4.1, 4.2 与 4.3 节.
- 参考文献:
 - [1] [Rev. Mod. Phys. 81, 109 \(2009\)](#).
 - [2] Topological Insulators and Topological Superconductors, by B. Andrei Bernevig and Taylor L. Hughes., Chapter 7.
 - [3] [Phys. Rev. B 78, 075435 \(2008\)](#).

7.2 锡烯的拓扑电子性质及应变/电场调控

- 研究内容: 见本教程 4.4, 4.5 与 4.6 节.
- 参考文献:
 - [1] [Phys. Rev. Lett. 111, 136804 \(2013\)](#).

7.3 Bi_2Se_3 族材料的拓扑电子性质及静水压调控

- 研究内容: 见本教程 5.1, 5.2 与 5.3 节.
- 参考文献:
 - [1] [Nat. Phys. 5, 438 \(2009\)](#).
 - [2] [Phys. Rev. B 89, 035101 \(2014\)](#).

7.4 不同层厚的 Bi_2Se_3 族材料薄膜的电子结构与拓扑性质

- 研究内容: 见本教程 5.4 节.
- 参考文献:
 - [1] [Phys. Rev. B 81, 041307\(R\) \(2009\)](#).

7.5 二维磁性材料 ($\text{XBi}_2\text{Te}_4/\text{CrI}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$) 的磁性性质及应变/电场调控

- 研究内容: 见本教程 6.1 节.
- 参考文献:
 - [1] [Phys. Rev. B 100, 134438 \(2019\)](#).
 - [2] [Chin. Sci. Bull. 66, 535 \(2021\)](#).

7.6 磁耦合及磁矩朝向调控 MnBi_2Te_4 的能带结构与拓扑性质

- 研究内容: 见本教程 6.2 与 6.3 节.
- 参考文献:
 - [1] [Sci. Adv. 5, eaaw5685 \(2019\)](#).
 - [2] [Phys. Rev. B 100, 121103\(R\) \(2019\)](#).