

# VASP 第一性原理计算报告

第一性原理计算是一种基于量子力学基本定律来预测材料性质的方法。这种方法不依赖于实验参数，而是直接从电子结构出发，计算材料的物理和化学性质。VASP（Vienna Ab initio Simulation Package）是材料科学领域广泛使用的计算软件，主要基于密度泛函理论（DFT）。

## 密度泛函理论（DFT）

DFT 是一种量子力学方法，用于研究多电子系统的电子结构。通过 DFT，研究人员可以有效地预测材料的能量、电子密度、带隙、磁性等性质。DFT 的核心思想是用电子密度而不是波函数来描述多电子系统，从而简化计算复杂度。

## VASP 的功能

VASP 利用 DFT 为用户提供强大的工具，能够模拟和分析各种复杂材料体系，包括：

- 计算材料的能量和稳定性
- 预测材料的电子结构和光学性质
- 模拟材料在不同条件下的行为，如温度和压力

## 实验环境配置

为了进行 VASP 计算，首先需要配置合适的计算环境。以下是配置步骤：

1. 登录服务器：确保有权限访问用于计算的服务器。以下是 Intel CPU 配置：

```
.root@CVW63283:/# lscpu
Architecture:          x86_64
CPU op-mode(s):        32-bit, 64-bit
Byte Order:            Little Endian
Address sizes:          46 bits physical, 48 bits virtual
CPU(s):                3
On-line CPU(s) list:   0-2
Thread(s) per core:    1
Core(s) per socket:    1
Socket(s):              1
NUMA node(s):          1
Vendor ID:             GenuineIntel
CPU family:             6
Model:                 63
Model name:            Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2696 v3 @ 2.30GHz
Stepping:              2
CPU MHz:               2299.996
BogoMIPS:              4599.99
Virtualization:        VT-x
Hypervisor vendor:     KVM
Virtualization type:   full
L1d cache:             96 KiB
L1i cache:             96 KiB
L2 cache:              12 MiB
L3 cache:              16 MiB
NUMA nodes CPU(s):    0-2
Vulnerability gather data sampling: Not affected
Vulnerability Itlb multihit: Not affected
Vulnerability L1tf:    Mitigation; PTE Inversion; VMX flush not necessary; SMT disabled
Vulnerability Mds:     Mitigation; Clear CPU buffers; SMT Host state unknown
Vulnerability Meltdown: Mitigation; PTI
Vulnerability Mmio stale data: Vulnerable; Clear CPU buffers attempted, no microcode; SMT Host state unknown
Vulnerability Retbleed: Not affected
Vulnerability Spec store bypass: Mitigation; Speculative Store Bypass disabled via prctl and seccomp
Vulnerability Spectre v1: Mitigation; usercopy/swapgs barriers and __user pointer sanitization
Vulnerability Spectre v2: Mitigation; Retpolines; IBPB conditional; IBRS_FW; STIBP disabled; RSB filling; PBSB-eIBRS Not affected; BHI Retpoline
Vulnerability Srbds:    Not affected
Vulnerability Tsx async abort: Not affected
Flags:                  fpu vme de pse tsc msr pae mce cx8 apic sep mtrr pge mca cmov pat pse36 clflush mmx fxsr sse sse2 ss ht syscall nx pdpe1gb
                        rdtsge in constant tsc arch perfmon rep good nopl xtopology coud tsc known freq npi nc1muladd vmx ssse3 fma cx16 pdcm
```

图 1 3CPU 机器

2. 配置 GCC 编译器：GCC 是一个开源的编译器套件，用于编译 VASP 的源代码。

确保服务器上安装了最新版本的 GCC，以支持 VASP 的编译需求。

```
> var
  50 # When compiling on the target machine itself, change this to th
  51 # relevant target when cross-compiling for another architecture
  52 VASP_TARGET_CPU ?= -march=native
  53 FFLAGS += $(VASP_TARGET_CPU)
  54
  55 # For gcc-10 and higher (comment out for older versions)
  56 FFLAGS += -Wno-argument-mismatch
  57
  58 # BLAS and LAPACK (mandatory)
  59 OPENBLAS_ROOT = /usr/lib/x86_64-linux-gnu
  60 BLASPACK = -L$(OPENBLAS_ROOT) -lopenblas
  61
  62 # scaLAPACK (mandatory)
  63 SCALAPACK_ROOT = /usr/lib/x86_64-linux-gnu
  64 SCALAPACK = -L$(SCALAPACK_ROOT) -lscalapack-openmpi
  65
  66 LLIBS += $(SCALAPACK) $(BLASPACK)
  67
  68 # FFTW (mandatory)
  69 FFTW_ROOT = /usr/lib/x86_64-linux-gnu
  70 LLIBS += -L$(FFTW_ROOT)/lib -lfftw3 -lfftw3_omp
  71 INCS += -I/usr/include
  72
  73 # HDF5-support (optional but strongly recommended)
  74 #CPP_OPTIONS+= -DVASP_HDF5
  75 #HDF5_ROOT ?= /path/to/your/hdf5/installation
  76 #LLIBS += -L$(HDF5_ROOT)/lib -lhdf5 fortran
```

图 2 完成安装完成并配置相关 makefile

3. 安装 Intel MPI 库和 Intel oneAPI: Intel oneAPI 是一个全面的开发工具包，其中包含 Intel MPI 库，这是高性能的消息传递接口实现。通过安装和配置 Intel oneAPI 和 MPI 库，可以使 VASP 在多个处理器核心上并行运行，从而提高计算效率。

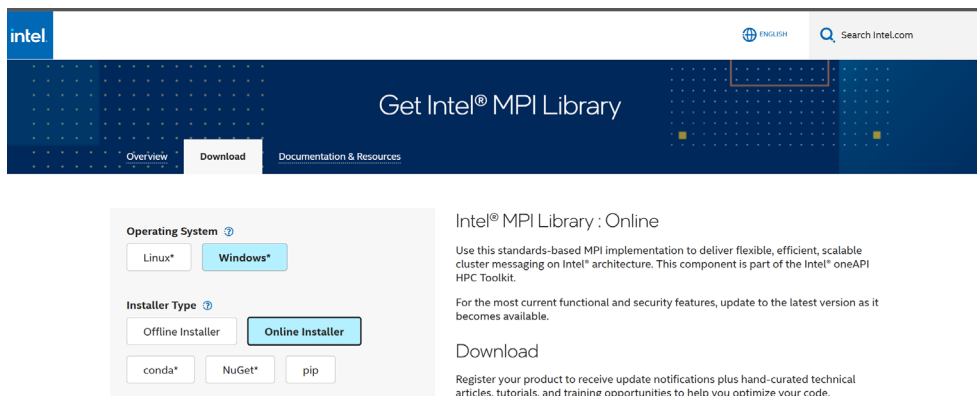


图 3 MPI 库

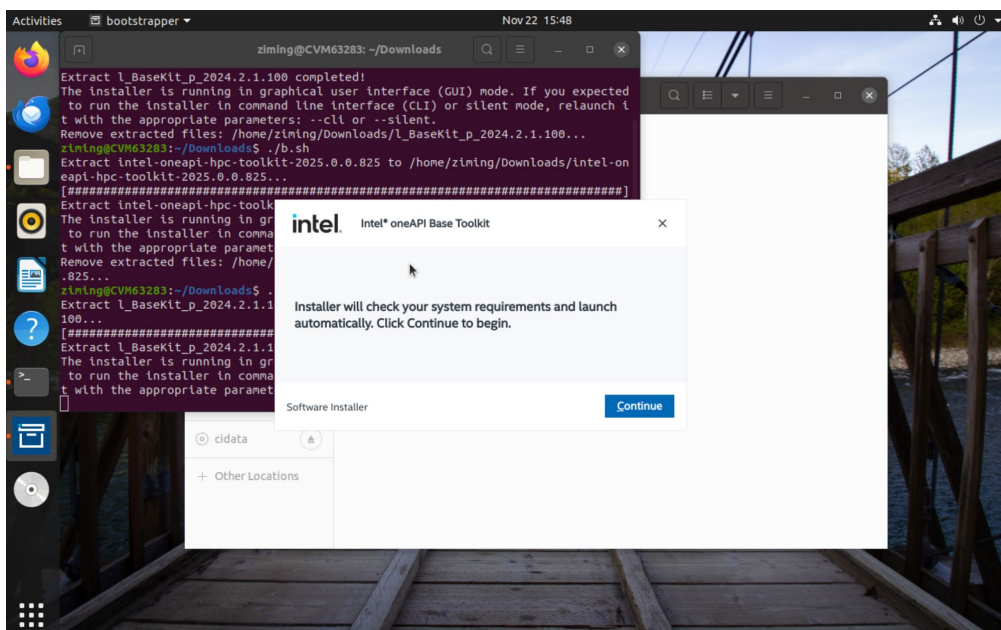


图 4 one API Bae Toolkit

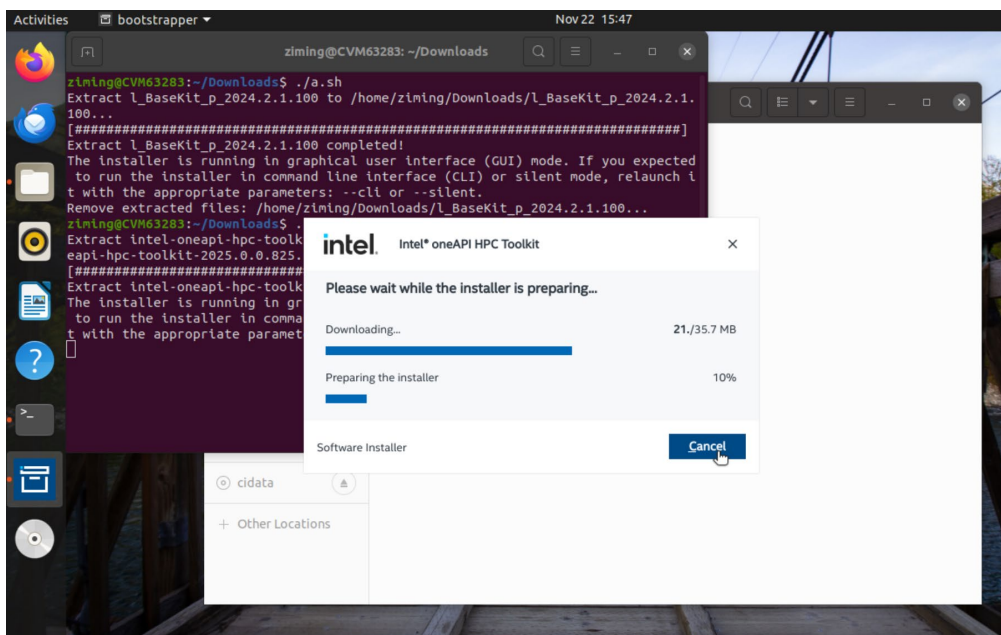


图 5 one API HPC Toolkit

4. **编译 VASP 源代码：**使用 GCC 编译器和 Intel MPI 库，编译 VASP 的源代码。确保编译过程中正确设置了路径和环境变量，以保证 VASP 可以正常运行。

## 5. 偏钒酸锂（ $\text{LiVO}_3$ ）能量计算

### $\text{LiVO}_3$ 案例介绍

偏钒酸锂（ $\text{LiVO}_3$ ）是一种具有广泛应用的无机化合物。它是一种典型的离子导体，在环境条件下具有单斜辉石型结构

$\text{LiVO}_3$ 在锂电池领域显示出高放电容量、良好的倍率性能和循环稳定性，这使得它作为

锂电池正极材料具有潜在的应用价值。在  $350^{\circ}\text{C}$  下制备的  $\text{LiVO}_3$  化合物具有最小的颗粒，直径范围为  $500\text{ nm}$  至  $1\text{ }\mu\text{m}$ ，表现出最佳性能

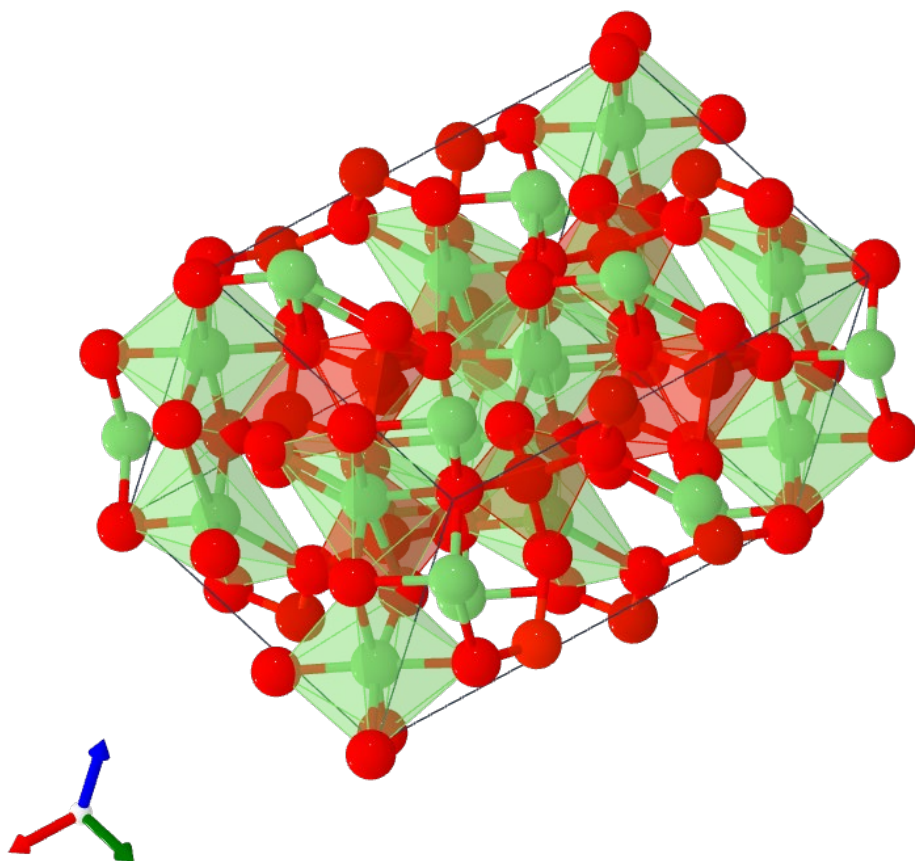


图 6  $\text{LiVO}_3$  晶体结构示意图

此外， $\text{LiVO}_3$  的离子迁移在高压下会发生变化，这在高压物理领域是一个重要的研究对象。在大约  $5\text{ GPa}$  的压力下， $\text{LiVO}_3$  会经历从单斜相到三斜相的结构转变，部分  $\text{VO}_4$  四面体转变为  $\text{VO}_6$  八面体，这种结构的转变对离子迁移和电子传输特性有显著影响。在化学合成方面， $\text{LiVO}_3$  可以通过软化学路线和后续煅烧成功合成，其合成温度对晶格参数和晶粒尺寸等结构性质有显著影响。这种材料的简便合成方法和在可充电锂电池中的电化学行为，使其在能源存储和转换领域具有重要的研究意义。

能量计算可以帮助判断  $\text{LiVO}_3$  的热力学稳定性，预测其在不同条件下的存在可能性。作为潜在的电极材料，了解  $\text{LiVO}_3$  的能量特性有助于评估其在锂离子电池中的性能，如

容量和电压。

## 赝势选择

根据 <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-19373?formula=LiVO3> 获得的材料文件和标准赝势库，对于  $\text{LiVO}_3$ ，选择  $\text{Li}_{\text{sv}}$ 、 $\text{V}_{\text{pv}}$  和  $\text{O}$  赝势的原因如下：

- **Li<sub>sv</sub>**: sv 代表 “semi-core and valence”，意思是除了价电子之外，还包括一些半芯层电子。例如，锂（Li）的赝势可能会把 2s 和 2p 电子作为价电子来处理。锂的半芯层电子可能对其化学性质有显著影响。使用 sv 赝势可以更准确地描述锂在化合物中的行为。
- **V<sub>pv</sub>**: pv 代表 “partial core and valence”，表示除了价电子，还包括部分芯层电子。对于钒（V），这通常意味着 3p、3d 和 4s 电子都被视为价电子。pv 赝势允许更精确地处理钒的 d 电子和部分芯层电子，这对于描述过渡金属氧化物中的电子相互作用至关重要。
- **O**: 氧的电子结构相对简单，通常只需要考虑价层电子（2s 和 2p）。因此标准的赝势就足够了。

一旦环境配置完成，就可以使用 VASP 进行具体的材料计算。以下通过 VASP 计算偏钒酸锂的能量：

- **输入文件准备**：编写包含  $\text{LiVO}_3$  结构信息的输入文件，包括 POSCAR（晶体结构）、POTCAR（赝势）、KPOINTS（k 点网格）和 INCAR（计算参数）。

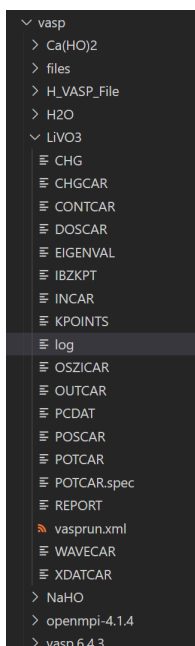


图 7  $\text{LiVO}_3$  结构信息的输入

- **运行 VASP 计算：**使用配置好的 VASP 环境运行计算命令，将计算结果输出到指定文件。

```
vasp > LiVO3 > log
1 running 2 mpi-ranks, with 1 threads/rank, on 1 nodes
2 distrk: each k-point on 2 cores, 1 groups
3 distr: one band on 1 cores, 2 groups
4 vasp.6.4.3 19Mar24 (build Nov 18 2024 20:26:54) complex
5 POSCAR found type information on POSCAR LiV 0
6 POSCAR found : 3 types and 40 ions
7 scaLAPACK will be used
8 WARNING: type information on POSCAR and POTCAR are incompatible
9 POTCAR overwrites the type information in POSCAR
10 typ 1 type information: Li V
11 WARNING: type information on POSCAR and POTCAR are incompatible
12 POTCAR overwrites the type information in POSCAR
13 typ 2 type information: V Li
14 LDA part: xc-table for (Slater+PW92), standard interpolation
15 POSCAR, INCAR and KPOINTS ok, starting setup
16 FFT: planning ... GRIDC
17 FFT: planning ... GRID_SOFT
18 FFT: planning ... GRID
19 WAVECAR not read
20 WARNING: random wavefunctions but no delay for mixing, default for NELMDL
21
```

问题 输出 调试控制台 终端 窗口 10

```
● root@CVM63283:/# cd /vasp/LiVO3
● root@CVM63283:/vasp/LiVO3# mpirun -np 2 /vasp/vasp.6.4.3/bin/vasp_std > log 2>&1 &[1] 48830
○ root@CVM63283:/vasp/LiVO3# su - ziming
[1]+  Exit 1 mpirun -np 2 /vasp/vasp.6.4.3/bin/vasp_std > log 2>&1
ziming@CVM63283:~$ cd /vasp/LiVO3
ziming@CVM63283:/vasp/LiVO3$ mpirun -np 2 /vasp/vasp.6.4.3/bin/vasp_std > log 2>&1 &
```

• 图 6 后台运行 VASP

- **结果分析：**偏钒酸锂（LiVO<sub>3</sub>）是一种重要的锂离子电池正极材料，具有高电压平台和良好的循环稳定性。它在锂离子电池中展现出优异的电化学性能，这使得它在能源存储领域具有广泛的应用前景。LiVO<sub>3</sub>的晶体结构和电化学性能可以通过 VASP（Vienna Ab initio Simulation Package）等量子化学计算软件进行模拟和优化。为了进一步分析和可视化晶体结构，可以将 CIF 文件导入到如 VESTA 等晶体结构可视化软件中，这些软件提供了丰富的功能，包括编辑、获取晶体结构信息、绘制电荷密度和电子局域函数（ELF）图像等通过这种方式，研究人员可以更直观地理解材料的晶体结构和电子性质，从而为材料设计和性能优化提供指导。



```

-variables.yaml  LIVO3.zip  POTCAR  log  id_rsa  overleaf-ingress.yaml  make
vasp > LIVO3 > log
1  running 2 mpi-ranks, with 1 threads/rank, on 1 nodes
2  distrk: each k-point on 2 cores, 1 groups
3  distr: one band on 1 cores, 2 groups
4  vasp.6.4.3 19Mar24 (build Nov 18 2024 20:26:54) complex
5  POSCAR found type information on POSCAR Li V 0
6  POSCAR found : 3 types and 40 ions
7  scaLAPACK will be used
8  WARNING: type information on POSCAR and POTCAR are incompatible
9  POTCAR overwrites the type information in POSCAR
10 typ 1 type information: Li V
11 WARNING: type information on POSCAR and POTCAR are incompatible
12 POTCAR overwrites the type information in POSCAR
13 typ 2 type information: V Li
14 LDA part: xc-table for (Slater+PW92), standard interpolation
15 POSCAR, INCAR and KPOINTS ok, starting setup
16 FFT: planning ... GRIDC
17 FFT: planning ... GRID_SOFT
18 FFT: planning ... GRID
19 WAVECAR not read
20 WARNING: random wavefunctions but no delay for mixing, default for NELMDL
21 entering main loop
22
23   N      E      dE      d eps      ncg      rms      rms(c)
24 DAV: 1  0.389646582231E+04  0.38965E+04  -0.13177E+05  9128  0.145E+03
25 DAV: 2  0.920855011088E+03  -0.29756E+04  -0.28055E+04  8840  0.446E+02
26 DAV: 3  0.449958515830E+03  -0.47090E+03  -0.44177E+03  12088  0.179E+02
27 DAV: 4  0.421389843944E+03  -0.28569E+02  -0.27816E+02  11416  0.478E+01
28 DAV: 5  0.419644294650E+03  -0.17455E+01  -0.17394E+01  13376  0.154E+01  0.107E+02
29 RMM: 6  0.123620228774E+03  -0.29602E+03  -0.65941E+02  10748  0.103E+02  0.145E+02
30 RMM: 7  0.119223959278E+03  -0.43963E+01  -0.24552E+02  10438  0.532E+01  0.555E+01
31 RMM: 8  0.121221798121E+03  0.19978E+01  -0.10108E+02  11977  0.216E+01  0.423E+01
32 RMM: 9  0.127150221789E+03  0.59284E+01  -0.29481E+01  12203  0.121E+01  0.360E+01
33 RMM: 10 0.139782786197E+03  0.12633E+02  -0.89363E+00  10857  0.901E+00  0.220E+01

```

• 图 7 VASP 运行结果日志

打开的编辑器	vasp > LiVO3 > vasprun.xml
SSH: 206.237.30.47	257 </v>
vasp	1689 <calculation>
Ca(HO)2	1816 <structure>
files	1830 <varray name="positions" >
H_VASP_File	1868 <v> 0.63485694 0.28623167 0.21665434 </v>
H2O	1869 <v> 0.63485694 0.71376833 0.71665434 </v>
LiVO3	1870 <v> 0.35648045 0.95968926 0.08459664 </v>
CHG	1871 </varray>
CHGCAR	1872 </structure>
CONTCAR	1873 <varray name="forces" >
DOSCAR	1874 <v> 0.96604582 -0.00000000 0.00000000 </v>
EIGENVAL	1875 <v> -0.96604582 -0.00000000 0.00000000 </v>
IBZKPT	1876 <v> 4.68595663 -0.00000000 0.00000000 </v>
INCAR	1877 <v> -4.68595663 -0.00000000 0.00000000 </v>
KPOINTS	1878 <v> 0.96604582 -0.00000000 0.00000000 </v>
log	1879 <v> -0.96604582 -0.00000000 0.00000000 </v>
OSZICAR	1880 <v> 4.68595663 -0.00000000 0.00000000 </v>
OUTCAR	1881 <v> -4.68595663 -0.00000000 0.00000000 </v>
PCDAT	1882 <v> -0.48339362 -0.10994230 0.76242838 </v>
POSCAR	1883 <v> 0.48339362 -0.10994230 0.76242838 </v>
POTCAR	1884 <v> 0.48339362 0.10994230 -0.76242838 </v>
POTCAR.spec	1885 <v> -0.48339362 0.10994230 -0.76242838 </v>
REPORT	1886 <v> -0.48339362 -0.10994230 0.76242838 </v>
vasprun.xml	1887 <v> 0.48339362 -0.10994230 0.76242838 </v>
WAVECAR	1888 <v> 0.48339362 0.10994230 -0.76242838 </v>
XDATCAR	1889 <v> -0.48339362 0.10994230 -0.76242838 </v>
NaHO	1890 <v> -3.50001686 -2.97365949 2.70456092 </v>
	1891 <v> 3.50001686 2.97365949 -2.70456092 </v>
	1892 <v> 3.50001686 -2.97365949 2.70456092 </v>
	1893 <v> -0.83792272 1.61650828 -1.11049356 </v>
	1894 <v> 0.83792272 -1.61650828 1.11049356 </v>

图 8 计算完成结果

一并下载服务器中的 POTCAR 文件，保存。打开 Pycharm 编写如下 python 代码，使用 pymatgen 提取结构数据，转换为 VESTA 可以读取的格式。以下代码运行成功后，将会生成 output.cif 文件，用于 VESTA 读取。

```

[7]: from pymatgen.io.vasp import Vasprun
      from pymatgen.io.cif import CifWriter

      # 读取VASP的POTCAR和vasprun.xml文件
      potcar = Potcar.from_file("POTCAR")
      vasprun = Vasprun("vasprun.xml", parse_potcar_file=True)

      # 提取最终的结构信息
      structure = vasprun.final_structure

      # 使用CifWriter将结构信息写入CIF文件
      writer = CifWriter(structure)
      writer.write_file("output.cif")

```

图 9 vasprun.xml 提取 cif 文件



```
[8]: from pymatgen.io.vasp.outputs import Vasprun

# 加载vasprun.xml文件
vasprun = Vasprun("vasprun.xml")

# 获取并打印最终能量
final_energy = vasprun.final_energy
print(f"The final energy of LiVO3 is: {final_energy} eV")

The final energy of LiVO3 is: -280.56733454 eV
```

图 10 vasprun.xml 计算结果：LiVO<sub>3</sub>最终能量

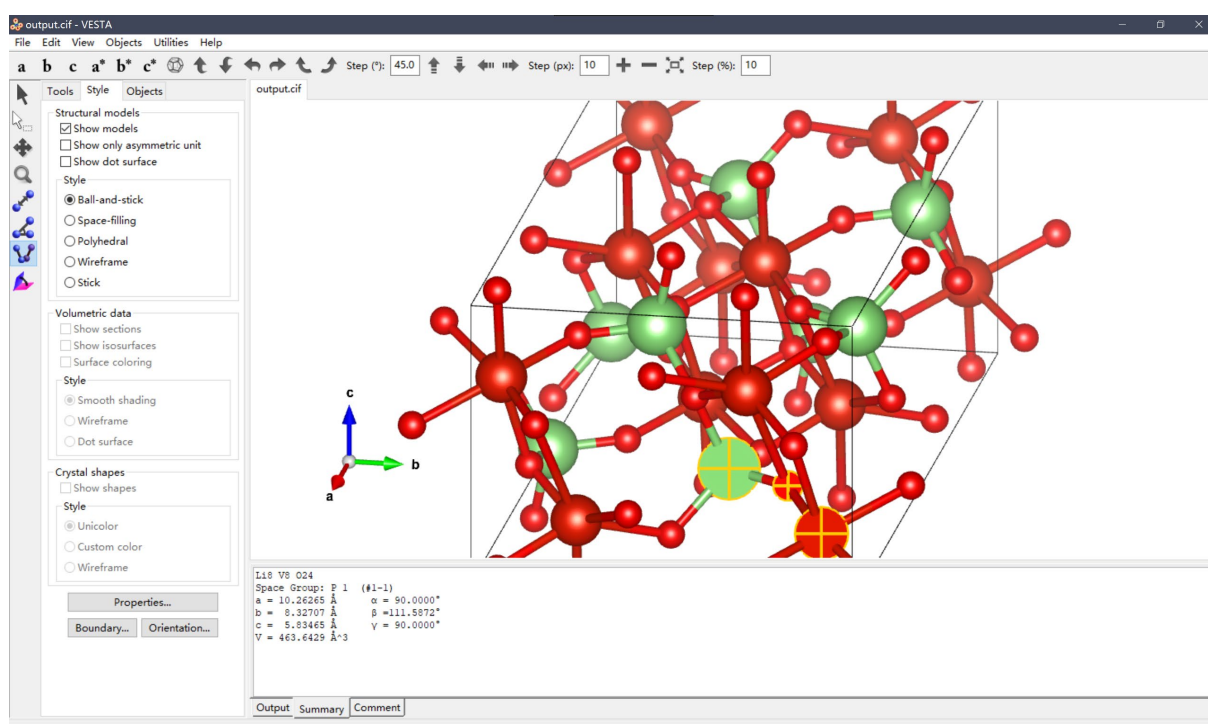


图 11 CIF 导入 VESTA

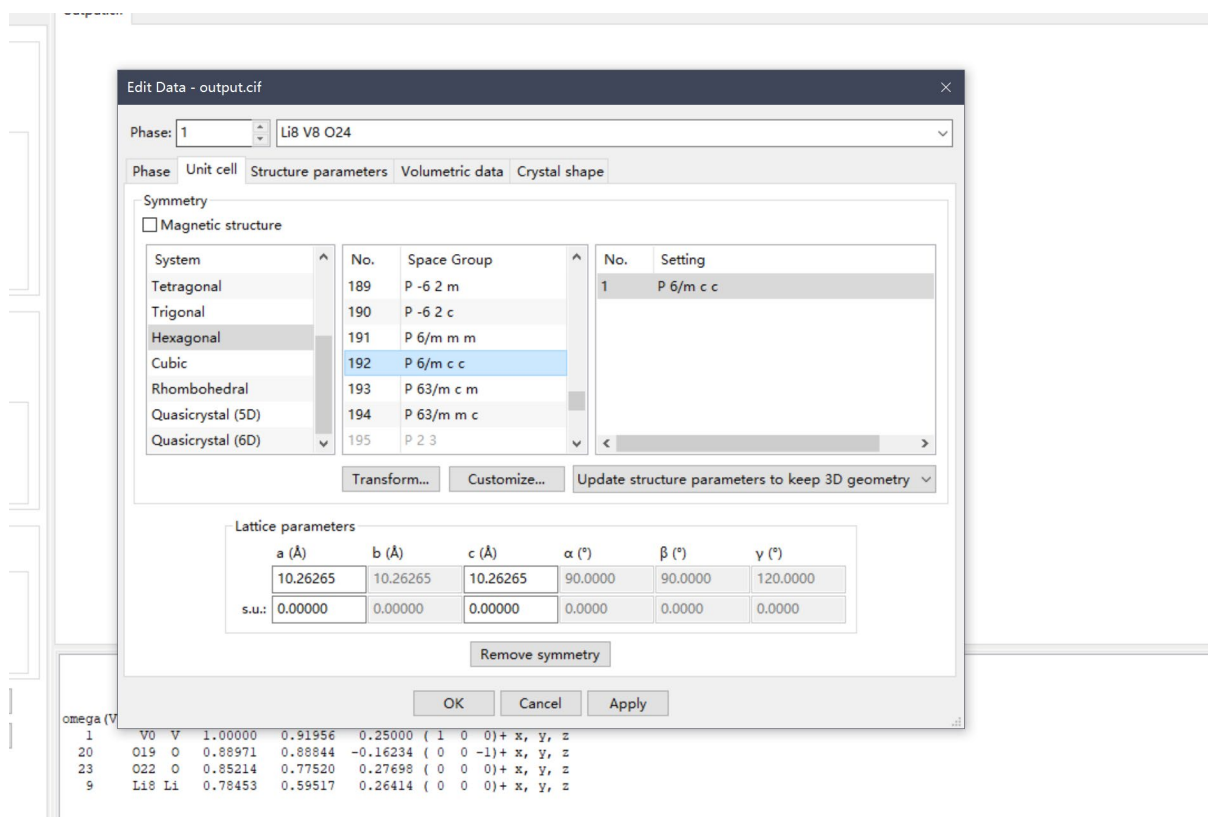


图 12 LiVO<sub>3</sub>晶胞各项参数

对上述参数信息进行分析：

- **化学式：** `_chemical_formula_structural` LiVO3 和 `_chemical_formula_sum` 'Li8 V8 O24' 提供了晶体的化学组成，表明每个晶胞中有 8 个锂原子、8 个钒原子和 24 个氧原子。
- **空间群：** 晶体结构属于 P1 空间群，这意味着晶体没有对称中心、旋转轴或镜面。
- **几何形状：** 晶胞的三个边长 (a, b, c) 和三个角度 (α, β, γ) 定义了晶体的几何形状。在这个例子中，晶胞参数为：
 
$$a = 10.26265 \text{ \AA}$$

$$b = 8.32707 \text{ \AA}$$

$$c = 5.83465 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$
- **晶胞体积：** `_cell_volume` 463.64287 Å<sup>3</sup>，这是晶胞的体积，反映了晶体结构的紧密程度。
- **能量输出：** `e_fr_energy` 代表自由能 (Free Energy)，它是在当前电子构型下系统的总能量。在 VASP 中，自由能是包括电子动能、离子势能、电子-电子相互作用能

以及外部势能（如离子核-电子相互作用）的总和。这个值是系统在当前几何构型下的最低能量状态，是评估材料稳定性的关键参数，结果为 **-280.56733454**。

**e\_wo\_entrp**: 没有考虑电子相关势（如范德华力或伦敦色散力）的能量。在 VASP 中，电子相关势通常通过赝势来近似，这个值提供了一个没有这些相关效应的参考能量。这有助于理解电子相关势对系统总能量的贡献结果为 **-280.56733454**。

**e\_0\_energy** 电子自洽能量（**Electronic Self-Consistent Energy**），它是在电子自洽场（**SCF**）计算中得到的电子结构的能量。这个能量是在电子结构优化过程中，当电子密度不再改变时的能量值。它是评估电子结构稳定性和进行几何优化的重要参数，结果为 **-280.56733454**。

- **最终计算能量**: **-280.5673345 eV**，对于  $\text{LiVO}_3$ （偏钒酸锂），如果，这表示在计算结束时，系统的总能量为负 280.5673345 电子伏特表示系统是稳定的，因为能量低于真空能级。
- **原子位置**: 每个原子的位置由三维坐标 (x, y, z) 给出，所有原子的占据率 (\_occupancy) 为 1，表示这些位置上完全被相应的原子占据。每个原子的位置由三维坐标 (x, y, z) 给出，所有原子的占据率 (Occ.) 为 1，表示这些位置上完全被相应的原子占据：

V	V0	1	0.00000000	0.91955996	0.25000000	1
V	V1	1	0.00000000	0.08044004	0.75000000	1
V	V2	1	0.00000000	0.27686614	0.25000000	1
V	V3	1	0.00000000	0.72313386	0.75000000	1
V	V4	1	0.50000000	0.41955996	0.25000000	1
V	V5	1	0.50000000	0.58044004	0.75000000	1
V	V6	1	0.50000000	0.77686614	0.25000000	1
V	V7	1	0.50000000	0.22313386	0.75000000	1
Li	Li8	1	0.78452603	0.59517274	0.26413833	1
Li	Li9	1	0.78452603	0.40482726	0.76413833	1
Li	Li10	1	0.21547397	0.40482726	0.73586167	1
Li	Li11	1	0.21547397	0.59517274	0.23586167	1
Li	Li12	1	0.28452603	0.09517274	0.26413833	1
Li	Li13	1	0.28452603	0.90482726	0.76413833	1
Li	Li14	1	0.71547397	0.90482726	0.73586167	1
Li	Li15	1	0.71547397	0.09517274	0.23586167	1
O	O16	1	0.14719247	0.46841440	0.41958568	1
O	O17	1	0.85280753	0.53158560	0.58041432	1
O	O18	1	0.14719247	0.53158560	0.91958568	1

O	O19	1	0.88971351	0.88844384	0.83765736	1
O	O20	1	0.11028649	0.11155616	0.16234264	1
O	O21	1	0.88971351	0.11155616	0.33765736	1
O	O22	1	0.85214167	0.77520071	0.27698366	1
O	O23	1	0.11028649	0.88844384	0.66234264	1
O	O24	1	0.85214167	0.22479929	0.77698366	1
O	O25	1	0.14785833	0.77520071	0.22301634	1
O	O26	1	0.14785833	0.22479929	0.72301634	1
O	O27	1	0.85280753	0.46841440	0.08041432	1
O	O28	1	0.64719247	0.96841440	0.41958568	1
O	O29	1	0.35280753	0.03158560	0.58041432	1
O	O30	1	0.64719247	0.03158560	0.91958568	1
O	O31	1	0.38971351	0.38844384	0.83765736	1
O	O32	1	0.61028649	0.61155616	0.16234264	1
O	O33	1	0.38971351	0.61155616	0.33765736	1
O	O34	1	0.35214167	0.27520071	0.27698366	1
O	O35	1	0.61028649	0.38844384	0.66234264	1
O	O36	1	0.35214167	0.72479929	0.77698366	1
O	O37	1	0.64785833	0.27520071	0.22301634	1
O	O38	1	0.64785833	0.72479929	0.72301634	1
O	O39	1	0.35280753	0.96841440	0.08041432	1

以上就是对  $\text{LiVO}_3$  晶胞结构的整个计算过程。

### 参考文献

1. Li, Shi, et al. "Facile synthesis of  $\text{LiVO}_3$  and its electrochemical behavior in rechargeable lithium batteries." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 853 (2019): 113505.
2. Jian, X. M., et al. "Synthesis and electrochemical performance of  $\text{LiVO}_3$  cathode materials for lithium ion batteries." *Journal of power sources* 236 (2013): 33-38.
3. K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).