

# 用户手册

*PWmat*

*VERSION: BETA*

北京龙讯旷腾科技有限公司

2024 年 1 月 31 日

# 目录

第一章 简介	1
第二章 输入文件	2
2.1 参数文件 (etot.input)	2
2.1.1 NODE1	3
2.1.2 NODE2	3
2.1.3 IN.ATOM	3
2.1.4 IN.PSP	3
2.1.5 JOB	4
2.1.6 DOS_DETAIL	14
2.1.7 RELAX_DETAIL	14
2.1.8 VFF_DETAIL	16
2.1.9 MD_DETAIL	16
2.1.10 MD_SPECIAL*	17
2.1.11 TDDFT_DETAIL	17
2.1.12 NAMD_DETAIL	17
2.1.13 NEB_DETAIL	18
2.1.14 SCFEP_DETAIL	20
2.1.15 SCF_SPECIAL	20
2.1.16 ECUT	21
2.1.17 ECUT2	21
2.1.18 ECUT2L	21
2.1.19 ECUTP	22
2.1.20 N123	22
2.1.21 NS123	22

2.1.22	N123L	22
2.1.23	P123	23
2.1.24	MP_N123	23
2.1.25	SPIN	24
2.1.26	NUM_ELECTRON	24
2.1.27	NUM_BAND	24
2.1.28	ACCURACY	25
2.1.29	PRECISION	25
2.1.30	CONVERGENCE	26
2.1.31	CHARGE_DECOMP	26
2.1.32	ENERGY_DECOMP	26
2.1.33	LDAU_PSP	27
2.1.34	CONSTRAINT_MAG	27
2.1.35	SPIN222_MAGDIR_STEPFIX	27
2.1.36	XCFUNCTIONAL	28
2.1.37	HSE_DETAIL	28
2.1.38	RELAX_HSE	29
2.1.39	HSE_OMEGA	29
2.1.40	HSE_ALPHA	29
2.1.41	HSE_BETA	30
2.1.42	HSEMASK_PSP	30
2.1.43	HSE_KPT_TREATMENT	31
2.1.44	VDW	31
2.1.45	COULOMB	32
2.1.46	IN.OCC	33
2.1.47	IN.OCC_T	36
2.1.48	IN.WG	36
2.1.49	IN.RHO	37
2.1.50	IN.VR	37
2.1.51	IN.LDAU	38
2.1.52	IN.VEXT	38
2.1.53	IN.RHO_ADD	39
2.1.54	IN.SYMM	39

2.1.55	IN.KPT	39
2.1.56	IN.MDOPT	39
2.1.57	IN.EXT_FORCE	40
2.1.58	IN.A_FIELD	40
2.1.59	RCUT	40
2.1.60	IN.PSP_RCUT	40
2.1.61	LDAU_RCUT_PSP	41
2.1.62	IN.SOLVENT	41
2.1.63	FIX_FERMI	42
2.1.64	PULAY_MIX_OPT	42
2.1.65	OUT.SOLVENT_CHARGE	43
2.1.66	OUT.WG	43
2.1.67	OUT.RHO	44
2.1.68	OUT.VR	44
2.1.69	OUT.REAL.RHOWF_SP	45
2.1.70	OUT.FORCE	46
2.1.71	OUT.STRESS	46
2.1.72	OUT.VATOM	46
2.1.73	OUT.TDDFT	46
2.1.74	TDDFT_SPACE	47
2.1.75	TDDFT_TIME	47
2.1.76	TDDFT_BOLTZMANN	48
2.1.77	NUM_DOS_GRID	51
2.1.78	DOS_GAUSSIAN_BROADENING	51
2.1.79	E_ERROR	51
2.1.80	RHO_ERROR	51
2.1.81	WG_ERROR	52
2.1.82	RHO_RELATIVE_ERROR	52
2.1.83	FORCE_RELATIVE_ERROR	52
2.1.84	SYS_TYPE	52
2.1.85	FERMIDE	53
2.1.86	SCF_ITER0_1/2/3...	53
2.1.87	SCF_ITER1_1/2/3...	54

2.1.88	MIN_SCF_ITER	55
2.1.89	MD_VV_SCALE	55
2.1.90	STRESS_CORR	55
2.1.91	SOM_SPHERE_RCUT	55
2.1.92	PWSCF_OUTPUT	56
2.1.93	USE_PWSCF_INTE_METHOD	56
2.1.94	NUM_BLOCKED_PSI	56
2.1.95	WF_STORE2DISK	56
2.1.96	SCF_MIX	57
2.1.97	PULAY_KERK_PARAMETERS	57
2.1.98	OUT.MLMD	58
2.1.99	NUM_MPI_PER_GPU	58
2.1.100	OUT.HSEWR	58
2.1.101	OUT.ELF	59
2.1.102	SET_OUT_FERMI_POS	59
2.1.103	E_FINITE	59
2.1.104	NUM_ELECTRON_SPIN	59
2.1.105	SYMM_PREC	60
2.1.106	USE_DFTB	60
2.1.107	DFTB_DETAIL	61
2.1.108	DFTB's MD_DETAIL	63
2.1.109	DFTB's RELAX_DETAIL	65
2.1.110	DFTB's LDA+U	66
2.1.111	DFTB's SPIN	66
2.1.112	DFTB's other paramter	68
2.2	结构文件 (atom.config)	69
2.3	赝势文件 (*.UPF)	74
2.4	其他输入文件	74
2.4.1	IN.KPT 文件	74
2.4.2	IN.SYMM 文件	75
2.4.3	IN.NONSCF 文件	77
2.4.4	IN.RELAXOPT 文件	78
2.4.5	IN.MDOPT 文件	79

2.4.6	IN.EXT_FORCE 文件	81
2.4.7	IN.TDDFT_TIME 文件	82
2.4.8	IN.SOLVENT 文件	82
2.4.9	IN.TDDFTOPT 文件	85
2.4.10	IN.OCC_T 文件	87
<b>第三章</b>	<b>输出文件</b>	<b>89</b>
3.1	标准输出	89
3.2	REPORT	89
3.3	RELAXSTEPS	96
3.4	NEB.BARRIER	97
3.5	MDSTEPS	98
3.6	DIMERSTEPS	100
3.7	MOVEMENT	100
3.8	其他输出文件	101
<b>第四章</b>	<b>辅助应用程序</b>	<b>103</b>
4.1	格式转换	104
4.1.1	poscar2config.x	104
4.1.2	cell2config.x	104
4.1.3	xsf2config.x	104
4.1.4	pwsf2config.x	104
4.1.5	convert_from_config.x	104
4.1.6	config2poscar.x	105
4.1.7	atominfo.x	105
4.1.8	vwr2upf.x	105
4.1.9	uspp2upf.x	105
4.1.10	upf2upfSO.x	105
4.1.11	convert_rho.x	105
4.1.12	convert_realwg.x	106
4.1.13	convert_wg2rho.x	106
4.2	数据可视化	106
4.2.1	plot_band_structure.x	106
4.2.2	plot_DOS.py & plot_DOS_interp.x	106

4.2.3	absorption_spec_K2step.x	107
4.2.4	plot_ABSORB_interp.x	108
4.2.5	plot_wg.x	109
4.2.6	plot_TDDFT.x	109
4.2.7	plot_fatband_structure.x	109
4.2.8	plot_electrical_conductivity.x	109
4.2.9	plot_tddft_absorp.x	110
4.2.10	split_kp.x	110
4.3	后处理	111
4.3.1	add_field.x	111
4.3.2	NAMD_psi.x	112
4.3.3	NAMD_Boltzman.x	112
4.3.4	ug_moment.x	112
4.3.5	vacuum.x	113
4.3.6	Gap_Read	113
4.3.7	nonradiative.x	113
<b>附录 A</b>	<b>TDDFT 和 NAMD 手册及实例</b>	<b>114</b>
A.1	JOB=TDDFT	114
A.2	TDDFT_DETAIL	114
A.2.1	示例 B.2.1: 默认设置	115
A.2.2	示例 B.2.2: 绝热窗口	116
A.3	OUT.TDDFT	118
A.3.1	示例 B.3.1: 输出文件	118
A.4	TDDFT_SPACE	119
A.4.1	示例 B.4.1: itype_space=1 或 2	120
A.4.2	示例 B.4.2: itype_space=3	121
A.5	IN.A_FIELD	122
A.5.1	示例 B.5.1: itype_space=-1	123
A.6	TDDFT_TIME	124
A.6.1	示例 B.6.1: itype_space=2, itype_time=1 或 2	124
A.7	IN.OCC/IN.OCC_2	126
A.7.1	示例 B.7.1: IN.OCC	126
A.8	IN.CC/IN.CC_2	127

A.8.1 示例 B.8.1: IN.CC . . . . .	128
A.9 MD_DETAIL = MD, MSTEP, DT, TEMP1, TEMP2 . . . . .	130
A.10 续算 . . . . .	130
A.10.1 示例 B.10.1: 续算 . . . . .	131
A.11 SHOW_RESULTS . . . . .	132
A.11.1 示例 B.11.1: plot_tddft . . . . .	132
A.11.2 example B.11.2: TDDOS/* . . . . .	133
A.12 稳定性 . . . . .	136
A.12.1 能量发散问题 . . . . .	136
A.13 JOB=NAMD . . . . .	140
A.13.1 NAMD_Boltzman.x . . . . .	141
A.13.2 示例 B.14.2: NAMD . . . . .	142

<b>参考文献</b>	<b>147</b>
-------------	------------

# 第一章 简介

PWmat 是一款运行在图形处理器 (GPU) 上的密度泛函理论 (DFT) 模拟计算软件 [1, 2], 它使用平面波-赝势方法, 支持电子结构、结构弛豫、从头算分子动力学、过渡态搜索、实时-含时密度泛函、非绝热分子动力学等多种基础计算功能。

简单来说, 使用 PWmat 有三个步骤:

1. 准备输入文件;
2. 运行 PWmat;
3. 后处理及可视化。

以最基础的单点能计算为例, 用户需要准备 3 种类型的输入文件:

1. 赝势文件: 仅支持模守恒赝势和超软赝势, 用户可以从 [PWmat 官网](#) 下载赝势包。要计算的结构包含几种元素, 便要拷贝几种元素的赝势文件到计算目录下;
2. 结构文件: 必须为 PWmat 规定的格式, 用户可以在终端上使用 [结构转换工具](#) 把 .cif、.xsf 等常见晶体结构格式转换为 PWmat 格式;
3. 参数文件: 必须命名为 etot.input, 其中指定了赝势文件和结构文件的名称, 并可以设置截断能、k 点等参数。

PWmat 的运行除了需要 GPU 外, 还需要配置 MPI 及 CUDA 环境。单机用户在运行 PWmat 时, 可以直接在终端上执行命令:

```
mpirun -np 4 PWmat
```

其中 4 代表调用 4 块物理 GPU。

为了方便用户进行计算的前、后处理, PWmat 安装包内附带了一系列辅助应用程序 (章节四)。通过使用 PWmat 基础计算功能和实用程序, 用户可以完成更复杂的性质计算, 如声子模式、吸收谱、缺陷能级、自由能等, 这部分可参考 [模块教程](#)。

## 第二章 输入文件

运行 PWmat 必须要准备的输入文件有：参数文件 (`etot.input`)，结构文件 (`atom.config`) 和赝势文件。其他可选的输入文件均以 `IN.` 为前缀，比如：`IN.KPT`、`IN.RHO` 等。

### 2.1 参数文件 (`etot.input`)

`etot.input` 是最重要的文件，它包含了几乎所有控制 PWmat 如何运行的参数，首先我们来看一个最简单的 `etot.input`：

```
4 1
IN.ATOM = atom.config
IN.PSP1 = Si.NCPP.UPF
JOB = SCF
```

`etot.input` 的第一行必须由两个正整数构成，它们分别对应关键词 “`NODE1`, `NODE2`”。初学者只需要知道，`NODE1*NODE2` 必须等于 PWmat 运行时调用的 GPU 总数，这里  $4*1=4$ ，代表执行 PWmat 时语句 “`mpirun -np 4 PWmat`” 中的 4。

**注意：** `etot.input` 中的第一行必须由两个正整数构成，它们分别对应关键词 “`NODE1`, `NODE2`”

从第二行开始，所有参数无所谓顺序并且不区分大小写。关键词 `IN.ATOM` 告诉 PWmat 结构文件名为 `atom.config`。关键词 `IN.PSP1` 告诉 PWmat 第一个赝势文件名为 `Si.NCPP.UPF`，如果结构文件 `atom.config` 除了 `Si` 还包含 `Ge` 元素，那么只需要设置 (顺序不影响计算)：

```
IN.PSP1 = Si.NCPP.UPF
IN.PSP2 = Ge.NCPP.UPF
```

最后一行的关键词 `JOB` 告诉 PWmat 具体要进行哪种计算，`SCF` 即自洽计算。

**注意：** `etot.input` 中除第一行外，不同关键词的顺序可以任意改变，大小写均可。

本节中的**红色**关键词代表强制关键词,为必需设置。**绿色**关键词代表依赖于“JOB”关键词的强制关键词,如当  $JOB = MD$  时,则同时必须设置关键词  $MD\_DETAIL$ 。其他关键词则为可选关键词,在用户未设置时将采用程序默认值。

### 2.1.1 **NODE1**

格式: 第 1 行第 1 个数字

默认值: 无

并行计算设置,将波函数分为  $NODE1$  组。默认情况下,  $NODE1$  必须整除  $N1*N2$  ( $N1$ 、 $N2$ 、 $N3$  代表实空间  $FFT$  网格)。使用的  $GPU$  总数必须等于  $NODE1*NODE2$ 。

### 2.1.2 **NODE2**

格式: 第 1 行第 2 个数字

默认值: 无

并行计算设置,将  $K$  点分为  $NODE2$  组。选择一个可以整除 (或接近整除)  $K$  点数的  $NODE2$  进行计算是最高效的。注意,使用的  $GPU$  总数必须等于  $NODE1*NODE2$ 。

**注意:** 杂化泛函计算、态密度插值算法和电子声子耦合系数计算不支持  $K$  点并行,必须设置  $NODE2$  为 1。

### 2.1.3 **IN.ATOM**

格式:  $IN.ATOM = atom.config$

默认值: 无

$IN.ATOM$  用于设置读取的结构文件名,结构文件包含了晶格格矢、原子位置等信息,以及一些可选项如初始速度、受力、磁矩、应变等。详细内容请查看手册 2.2 部分。

### 2.1.4 **IN.PSP**

格式:

$IN.PSP1 = H.NCPP.UPF$

$IN.PSP2 = C.NCPP.UPF$

...

默认值: 无

$IN.PSP$  用于设置需要读取的赝势文件名。赝势的详细解释请参见 2.3。

### 2.1.5 JOB

格式: *JOB = SCF*

默认值: 无

控制 *PWmat* 将做什么类型的计算, 如自洽计算 (*SCF*)、结构弛豫 (*RELAX*)、从头算分子动力学 (*MD*)。 *JOB* 可以为 *SCF*, *NONSCF*, *DOS*, *MOMENT*, *RELAX*, *EGGFIT*, *MD*, *TDDFT*, *NAMD*, *NEB*, *DIMER*, *SCFEP*, *POTENTIAL*, *HPSI*, *WKM*, *ATOMIC\_ORB*, *TRANS*。

#### JOB = SCF

自洽计算, 即自洽场迭代计算过程, 一般也称为单点能计算 (一个离子步)。自洽计算确定体系的电荷密度, 可以输出总能等信息, 不会移动原子。

与 *SCF* 相关的关键词 (部分): *Ecut*, *XCFUNCTIONAL*, *MP\_N123*, *E\_ERROR*, *RHO\_ERROR*

#### SCF 计算常用的 *etot.input* 设置

```
4 1
IN.ATOM = atom.config
JOB = SCF
IN.PSP1 = Si.SG15.PBE.UPF
XCFUNCTIONAL = PBE
Ecut = 50
MP_N123 = 9 9 9 0 0 0
```

#### JOB = NONSCF

非自洽计算, 通常用于计算能带结构。

与 *NONSCF* 相关的关键词 (部分): *IN.VR*, *IN.KPT*

*NONSCF* 计算必须输入势函数, 通常来自之前的 *SCF* 计算, 需要将 *SCF* 计算输出的 '*OUT.VR*' 文件复制为 '*IN.VR*' 文件, 并在 *etot.input* 中设置 *IN.VR = T*。 *NONSCF* 的 *K* 点可以通过关键词 *MP\_N123* (*Monkhorst-Pack* 方法) 设置, 也可以读取 '*IN.KPT*' 文件。此时仅计算非自洽波函数的本征值, 不计算总能, 但是可以用来计算能带结构。

(警告): 当使用杂化泛函进行非自洽计算时, 还需要上一步 *SCF* 计算生成的波函数 '*OUT.HSEWR(i)*' 文件。

另外,  $JOB = NONSCF$  还有一些其他可选参数。这需要在 *etot.input* 中加入关键词  $IN.NONSCF = T$ , 同时准备好 ‘*IN.NONSCF*’ 文件, 详情请参考章节 2.4.3。

#### NONSCF 计算常用的 *etot.input* 设置

```
4 1
IN.ATOM = atom.config
JOB = NONSCF
IN.PSP1 = Si.SG15.PBE.UPF
XCFUNCTIONAL = PBE
Ecut = 50
IN.KPT = T
IN.VR = T
```

#### JOB = DOS

态密度计算, 需要对波函数做原子轨道投影, 所以可以计算分波态密度, 例如不同的原子的不同轨道的投影态密度。

与 *DOS* 相关的关键词 (部分) : *DOS\_DETAIL*, *IN.WG*

*DOS* 计算必须输入波函数和本征能量, 通常来自之前的 *SCF* 或 *NONSCF* 计算, 需要将 ‘*OUT.WG*’ 文件复制为 ‘*IN.WG*’ 文件, 并在 *etot.input* 中设置  $IN.WG = T$ 。还需要从之前的计算中复制 ‘*OUT.EIGEN*’ 文件 (不需要更改为 ‘*IN.EIGEN*’ )。

*DOS* 作为一个独立步骤的原因一方面是因为该步骤中的 *nonlocal potential projector* 与非自洽计算和自洽计算不同, 另一方面是因为可以设置使用 *K* 点插值方法, 该方法只需很少的 *K* 点就能得到平滑的 *DOS* 曲线。

#### DOS 计算常用的 *etot.input* 设置

```
4 1
IN.ATOM = atom.config
JOB = DOS
IN.PSP1 = Si.SG15.PBE.UPF
XCFUNCTIONAL = PBE
Ecut = 50
MP_N123 = 9 9 9 0 0 0 #与自洽或非自洽时保持一致
IN.WG = T
```

如果需要使用  $K$  点插值方法，必须在 *etot.input* 添加关键词 *DOS\_DETAIL*，详情请参考章节 2.1.6。

### 使用 $K$ 点插值方法的 *etot.input* 设置

```
4 1
IN.ATOM = atom.config
JOB = DOS
IN.PSP1 = Si.SG15.PBE.UPF
XCFUNCTIONAL = PBE
Ecut = 50
MP_N123 = 9 9 9 0 0 0 #与自洽或非自洽时保持一致
DOS_DETAIL = 1 9 9 9
IN.WG = T
```

### JOB = MOMENT

计算 *Kohn-Sham* 轨道之间的动量矩阵（振子强度，*oscillator strength*），并考虑 *nonlocal potential* 的影响。通常用于使用 *RPA* 方法计算光吸收谱或介电常数，考虑 *nonlocal potential* 的影响可使振子强度  $|M_x|^2$  增加约 10%。

与 *MOMENT* 相关的关键词（部分）：*DOS\_DETAIL*, *IN.WG*

*MOMENT* 计算必须输入波函数，通常来自之前的 *SCF* 或 *NONSCF* 计算，需要将 ‘*OUT.WG*’ 文件复制为 ‘*IN.WG*’ 文件，并在 *etot.input* 中设置 *IN.WG = T*。

### *MOMENT* 计算常用的 *etot.input* 设置

```
4 1
IN.ATOM = atom.config
JOB = MOMENT
IN.PSP1 = Si.SG15.PBE.UPF
XCFUNCTIONAL = PBE
Ecut = 50
MP_N123 = 9 9 9 0 0 0 #与自洽或非自洽时保持一致
IN.WG = T
```

## JOB = RELAX

结构弛豫计算，根据 *DFT* 计算得到的总能和原子受力进行原子位置优化及晶格优化。

与 *RELAX* 相关的关键词（部分）：*RELAX\_DETAIL*, *RELAX\_HSE*

*RELAX* 一般会进行多个离子步的计算，每个离子步即做自洽迭代 *SCF*，比较原子受力或晶格应力以判断是否收敛。

### 原子位置优化常用的 *etot.input* 设置

```
4 1
IN.ATOM = atom.config
JOB = RELAX
RELAX_DETAIL = 1 100 0.01
ACCURACY = High
IN.PSP1 = Si.SG15.PBE.UPF
XCFUNCTIONAL = PBE
Ecut = 50
MP_N123 = 9 9 9 0 0 0
```

### 同时优化晶格和原子位置常用的 *etot.input* 设置

```
4 1
IN.ATOM = atom.config
JOB = RELAX
RELAX_DETAIL = 1 100 0.01 1 0.01
ACCURACY = High
IN.PSP1 = Si.SG15.PBE.UPF
XCFUNCTIONAL = PBE
Ecut = 70
MP_N123 = 9 9 9 0 0 0
```

### 如果优化晶格时同时使用了杂化泛函，常用的 *etot.input* 设置

```
4 1
IN.ATOM = atom.config
JOB = RELAX
RELAX_DETAIL = 1 100 0.01 1 0.01
```

```

ACCURACY = High
IN.PSP1 = Si.SG15.PBE.UPF
XCFUNCTIONAL = HSE
RELAX_HSE = 0 0 2
Ecut = 70
MP_N123 = 9 9 9 0 0 0

```

固定原子优化需要先修改结构文件中的原子属性，固定方向优化晶格也需要在结构文件中添加额外字段，详情请参考章节 2.2。注意，如果进行晶格优化，由于优化时平面波基组 (*the number of plane wave G-vectors*) 保持不变，因此最好增加截断能，并使用相同截断能进行多次优化。另一种选择是使用关键词 *STRESS\_CORR* 对应力计算进行修正，详情请参考章节 2.1.90。

**注意：**结构弛豫时，推荐至少设置 *ACCURACY = High* (也即，*ECUT2* 等于 4 倍 *ECUT*)。

进行优化计算时，可以对每个原子添加特定的外力。此时需要在 *etot.input* 中设置 *IN.EXT\_FORCE = T*，并提供一个名称为 '*IN.EXT\_FORCE*' 的文件，该文件给出了原子弛豫时每个原子上所受的外力，详情请查看章节 2.4.6。

另外，*JOB = RELAX* 还有一些其他可选参数。这需要在 *etot.input* 中加入关键词 *IN.RELAXOPT = T*，同时准备好 '*IN.RELAXOPT*' 文件，详情请参考章节 2.4.4。

运行 *JOB = RELAX* 将输出 '*RELAXSTEPS*' 和 '*MOVEMENT*' 文件。其中 '*RELAXSTEPS*' 给出了每步弛豫的信息，详情请查看章节 3.3；'*MOVEMENT*' 记录了所有离子步的原子位置和晶格矢，详情请查看章节 3.7。

### 关于结构优化的一些讨论：

计算时必须速度与稳定性之间取得平衡。对于大多数问题，我们建议使用共轭梯度法 (*conjugate gradient, CG*)。对非常大的体系，为了加速收敛，可以尝试使用 *PCG* 方法。在体系接近局域最小值时，也可以使用拟牛顿法 (*BFGS, LBFGS*) 或 *FIRE* 方法。最后，如果所有这些方法都不稳定，可以使用最速下降法，并且设置一个非常小的最大移动距离。

当进行原子弛豫时，必须设置 *ECUT2=4* 倍 *ECUT*。在极为难收敛的情况，可以通过使用 *JOB = EGGFIT*。

为了检查优化的收敛情况，应该经常检查 '*RELAXSTEPS*' 文件中的能量随迭代步数的变化关系。

最后，如果是进行晶格优化，必须使用较大的截断能，推荐 *ECUT = 70 Ry*。也可以结合 *STRESS\_CORR* 使用。在某些情况下，手动进行晶格弛豫可能更可靠，特别是仅使用一个自由度的情况下。

## JOB = EGGFIT

用于解决原子位置优化中由于势能面不平整导致力很难收敛的问题。

与 *EGGFIT* 相关的关键词 (部分) : *EGG\_DETAIL*, *EGG\_CORR*

在许多情况下, 当原子受力很小时, 会导致体系优化非常缓慢, 或者优化时的能量曲线变得不平滑。大多数情况下, 这个问题可以通过设置 *ACCURACY=VeryHigh* 来解决, 但这样计算将相当昂贵。此时对于大体系原子位置优化推荐使用 *EGGFIT* 计算。使用 *EGGFIT* 方法做原子位置优化需要分两步进行:

1. 进行 *JOB = EGGFIT* 计算, 生成文件 “*CC.egghead*”;

### EGGFIT 计算常用的 *etot.input* 设置

```
4 1
IN.ATOM = atom.config
JOB = EGGFIT
EGG_DETAIL = 2 2 2
ACCURACY = High
IN.PSP1 = Si.SG15.PBE.UPF
XCFUNCTIONAL = PBE
Ecut = 50
MP_N123 = 9 9 9 0 0 0
```

2. 进行 *JOB = RELAX* 计算。

### 使用 *EGGFIT* 方法做原子位置优化常用的 *etot.input* 设置

```
4 1
IN.ATOM = atom.config
JOB = RELAX
RELAX_DETAIL = 1 100 0.01
ACCURACY = High
IN.PSP1 = Si.SG15.PBE.UPF
XCFUNCTIONAL = PBE
Ecut = 50
```

```
EGG_CORR = T
MP_N123 = 9 9 9 0 0 0
```

## JOB = MD

从头算分子动力学计算, *Born-Oppenheimer MD* 模拟。

与 *MD* 相关的关键词 (部分) : *MD\_DETAILS*, *IN.MDOPT*, *IN.EXT\_FORCE*

*MD* 支持 *Verlet*, *Nose-Hoover*, *Langevin*, *Berendsen dynamics* 等方法。

### MD 常用的 *etot.input* 设置

```
4 1
IN.ATOM = atom.config
JOB = MD
MD_DETAIL = 1 1000 1 300 300
IN.PSP1 = Si.SG15.PBE.UPF
XCFUNCTIONAL = PBE
Ecut = 50
MP_N123 = 1 1 1 0 0 2
```

另外, *JOB = MD* 还有一些其他可选参数。这需要在 *etot.input* 中加入关键词 *IN.MDOPT=T*, 同时准备好 '*IN.MDOPT*' 文件, 详情请参考章节 2.4.5。

运行 *JOB = MD* 将输出 '*MDSTEPS*' 和 '*MOVEMENT*' 文件。其中 '*MDSTEPS*' 给出了每个离子步的信息, 详情请查看章节 3.5; '*MOVEMENT*' 记录了所有离子步的原子位置和晶格矢, 详情请查看章节 3.7。

## JOB = TDDFT

实时-含时密度泛函理论计算 (*rt-TDDFT*)。

与 *TDDFT* 相关的关键词 (部分) : *MD\_DETAIL*, *TDDFT\_DETAIL*, *TDDFT\_TIME*, *TDDFT\_SPACE*, *IN.A\_FIELD*, *TDDFT\_BOLTZMANN*, *IN.TDDFTOPT*

*rt-TDDFT* 计算基于一种新的算法实现 [3], 章节 A 提供了一些示例以供参考。*rt-TDDFT* 计算中电子态不再受限于基态, 因此可用于模拟激发态和超快动力学过程, 如

载流子冷却、离子辐照、光致相变等。该计算既包括了电子-电子相互作用，也包括了电子-声子相互作用。注意，*TDDFT* 模拟非常昂贵，因为 *TDDFT* 计算需要使用更小的时间步长  $dt$  (如  $0.1fs$ )，并计算更多的电子绝热态 (以考虑含时演化的波函数)。

## JOB = NAMD

非绝热分子动力学计算。

与 *NAMD* 相关的关键词 (部分) : *MD\_DETAIL*, *NAMD\_DETAIL*, *TDDFT\_TIME*, *TDDFT\_SPACE*, *TDDFT\_STIME*, *IN.A\_FIELD*, *IN.MDOPT*

*NAMD* 模拟需要基于 *BO-MD* 模拟结果，并进行后处理。它的计算时间尺度和 *JOB = MD* 相似，并只能用来模拟单一载流子的行为。虽然该方法也考虑了其他电子和声子对该单一载流子的影响 (即，考虑了电声耦合等)，但它忽略了该载流子对其他电子和声子的动力学影响。(例如，没有从载流子到声子或到其他电子的反馈，因此不能用于研究极化子效应)。

该计算方法的优点是合理地处理载流子的自相互作用，适用于研究一些大体系的载流子动力学 (例如，分子间的电荷转移，或者一个缺陷的自旋动力学)。与 *TDDFT* 相比，*NAMD* 的优点是可以更长的时间尺度处理更大的体系，章节 [A](#) 提供了一些示例以供参考。

## JOB = NEB

基于微动弹性带 (*nudged elastic band*) 方法计算过渡态并得到势垒。

与 *NEB* 相关的关键词 (部分) : *NEB\_DETAIL*

*NEB* 计算需要提供 2 个初始结构，分别为初态、末态结构，对应两个最优位置。在使用 *NEB* 前，需要先优化这两个初始结构并得到总能。

### NEB 常用的 *etot.input* 设置

```
4 1
IN.ATOM = atom1.config
JOB = NEB
NEB_DETAIL = 5 100 0.03 5 1 2 -7946.015 -7946.015 1 atom2.config
ACCURACY = High
IN.PSP1 = C.SG15.PBE.UPF
IN.PSP2 = Li.SG15.PBE.UPF
XCFUNCTIONAL = PBE
Ecut = 50
```

```
MP_N123 = 1 1 1 0 0 0 2
```

另外,  $JOB = NEB$  还有一些其他可选参数。这需要在 *etot.input* 中加入关键词  $IN.RELAXOPT = T$ , 同时准备好 ‘*IN.RELAXOPT*’ 文件, 详情请参考章节 2.4.4。

运行  $JOB = NEB$  将输出 ‘*RELAXSTEPS*’、‘*MOVEMENT*’ 和 ‘*NEB.BARRIER*’ 文件。其中 ‘*RELAXSTEPS*’ 给出了每步弛豫的信息, 详情请查看章节 3.3; ‘*MOVEMENT*’ 记录了所有离子步的原子位置和晶格矢, 详情请查看章节 3.7; ‘*NEB.BARRIER*’ 给出了所有 *Images* 的能量、间距、夹角信息, 详情请查看章节 3.4。

## JOB = DIMER

使用 *Dimer* 方法沿特定方向搜索过渡态鞍点 [33, 34]。

$JOB = DIMER$  可以在不知道过渡态的末态的情况下寻找鞍点, 它会搜索初态结构附近的鞍点。该方法提出是为了处理反应机理不明的问题。

可以在结构文件中设置 *Dimer* 的初始方向, 详情请参考章节 2.2。

另外,  $JOB = DIMER$  还有一些其他可选参数。这需要在 *etot.input* 中加入关键词  $IN.RELAXOPT = T$ , 同时准备好 ‘*IN.RELAXOPT*’ 文件, 详情请参考章节 2.4.4。

## JOB = SCFEP

电声耦合计算。

与 *SCFEP* 相关的关键词 (部分) : *SCFEP\_DETAIL*, *IN.WG*, *IN.FORCE*

*SCFEP* 计算必须输入波函数和受力信息, 通常来自之前的 *SCF* 计算, 需要将 ‘*OUT.WG*’ 文件复制为 ‘*IN.WG*’ 文件, 并在 *etot.input* 中设置  $IN.WG = T$ ; 需要将 ‘*OUT.FORCE*’ 文件复制为 ‘*IN.FORCE*’ 文件, 并在 *etot.input* 中设置  $IN.FORCE = T$ 。输出在 *OUT.EP\_COEFF* 中的电声耦合常数可以结合声子计算, 用于研究非绝热衰减和缺陷态的电荷俘获, 详情请参考 *module 13*。

## JOB = POTENTIAL

读取电荷密度, 输出势函数

与 *POTENTIAL* 相关的关键词 (部分) : *IN.RHO*

*POTENTIAL* 计算必须输入电荷密度, 需要将之前计算的 ‘*OUT.RHO*’ 文件复制为 ‘*IN.RHO*’ 文件, 并在 *etot.input* 中设置  $IN.RHO = T$ 。

**JOB = HPSI**

用于计算  $hpsi_i = H\psi_i$  并输出在 *OUT.HPSI* 中

*HPSI* 计算必须输入波函数, 需要将之前计算的 '*OUT.WG*' 文件复制为 '*IN.WG*' 文件, 并在 *etot.input* 中设置 *IN.WG = T*; *HPSI* 计算还需要电荷密度或势函数, 将 '*OUT.RHO*' 文件复制为 '*IN.RHO*' 文件并在 *etot.input* 中设置 *IN.RHO = T*, 或将 '*OUT.VR*' 文件复制为 '*IN.VR*' 文件并在 *etot.input* 中设置 *IN.VR = T*。

**JOB = WKM**

这是对 *Wannier Koopmann method (WKM)*[28, 29] 的特殊计算。

*WKM* 通过在正常 *DFT* 计算的基础上增加 *Koopmans condition* 以克服 *DFT* 计算低估带隙的问题。在 *PWmat* 中进行 *WKM* 计算的详细步骤, 详情请参考 [module 30](#) 和 [英文手册](#)。

**JOB = ATOMIC\_ORB**

计算所选原子在各自赝势文件中描述的原子波函数, 所选原子由关键词 *ATOMIC\_ORBITAL\_IATOM\_OUT* 指定, 索引与结构文件中一致。

原子波函数作为输出文件, 其命名格式为 *atomic\_orb\_iatom\_chi\_ichi\_l\_il\_m\_im*, *iatom* 是所选原子的索引, *ichi* 是赝势文件中 *PP\_CHI* 的索引, *il* 和 *im* 是对应的量子数。原子波函数的输出格式与电荷密度文件 '*OUT.RHO*' 相同, 数据均为实数。

**JOB = TRANS**

基于辅助函数  $W_l(r)$  计算量子输运器件的波函数  $\psi_l(r)$ , 从而在下一步继续进行散射态计算。详情请参考 [module 40](#)。

**TRANS 计算常用的 etot.input 设置**

```
4 1
job = trans
in.atom = system.config
in.vr=T
SCF_ITER0_1 = 1 100000 3 0.0 0.2 1 # 必须设置此行, 代表仅进行一步电子迭代计算, 并在该步内进行大量 CG 迭代步数
num_band=35 #  $W_l(r)$  的个数
```

```

N123=480 96 32
Ecut=50
Ecut2=100
precision=double
wg_error=1.d-5
flag_cylinder=1 # 特殊设置, 倒空间 x 方向不使用 Ecut 截断
in.kpt=T
IN.PSP1 = Cu.FHI.LDA.UPF
IN.PSP2 = S.FHI.LDA.UPF
IN.PSP3 = C.FHI.LDA.UPF
IN.PSP4 = H.FHI.LDA.UPF

```

### 2.1.6 DOS\_DETAIL

格式: *DOS\_DETAIL=IDOS\_interp, NQ1, NQ2, NQ3*

默认值: *DOS\_DETAIL = 0, NQ1, NQ2, NQ3*

*JOB=DOS* 任务的可选关键词。包括插值方法等参数。

如果 *IDOS\_interp=0*, 不进行 *K* 点插值。如果 *IDOS\_interp=1*, 采用普通 *K* 点插值方法。如果 *IDOS\_interp=2*, 采用二阶 *K* 点插值方法, 此时 *NQ1, NQ2, NQ3* 必须大于等于 4。

*NQ1, NQ2, NQ3* 必须等于之前自洽或非自洽计算中设置的 *k* 点网格。

使用插值方法类似于使用非常密的 *k* 点进行计算, 但对于非常大的体系有时会出现内存不足的问题, 此时可以通过减小 *P123* 参数来降低内存需求, 详情请参考章节 [2.1.23](#)。

**注意:** 插值方法不支持 *K* 点并行计算。

### 2.1.7 RELAX\_DETAIL

格式: *RELAX\_DETAIL=IMTH, NSTEP, FORCE\_TOL, ISTRESS, TOL\_STRESS, TOL\_LINECORRECTION*

默认值:

*RELAX\_DETAIL = 1, 200, 0.02, 0, 0, -0.001* 当 *ACCURACY = NORM* 时

**RELAX\_DETAIL = 1, 200, 0.01, 0, 0, -0.001** 当 **ACCURACY = HIGH / VERYHIGH** 时

**JOB=RELAX** 任务的可选关键词。包括优化方法、步数、力收敛标准等参数。

**IMTH**: 原子弛豫方法。可以设置为 1 / 2 / 3 / 4 / 5 / 6

1. **IMTH=1**, conjugated gradient;
2. **IMTH=2**, BFGS method;
3. **IMTH=3**, steepest decent;
4. **IMTH=4**, Preconditioned Conjugate Gradient (PCG);
5. **IMTH=5**, Limited-memory BFGS method;
6. **IMTH=6**, FIRE: Fast Inertial Relaxation Engine [20].

**注意**: 方法 1-6 都能用于原子弛豫, 但只有方法 1、5、6 能用于晶格弛豫。

**NSTEP**: 弛豫计算的最大步数 (离子步)。

**FORCE\_TOL**: 原子受力收敛标准 (单位  $eV/\text{\AA}$ )。如果所有原子中所受力的最大值小于 **FORCE\_TOL**, 弛豫将停止。

**ISTRESS**: 是否进行晶格优化。如果 **ISTRESS=0**, 不进行晶格优化。如果 **ISTRESS=1**, 进行晶格优化, 此时可以选择在结构文件中添加 **STRESS\_EXTERNAL** 或 **PTENSOR\_EXTERNAL** 数据块施加外部应力应变, 详情参考 2.2; 此时还可以选择在 **IN.RELAXOPT** 文件中添加 **PSTRESS\_EXTERNAL** 参数施加外部压强, 详细参考 ??)。

**TOL\_STRESS**: 晶格应力收敛标准 (单位  $eV/Natom$ )。定义为  $\partial Etot / \partial STRAIN / Natom$ ,  $Natom$  是原子总数,  $Etot$  是整个体系的能量。

**TOL\_LINECORRECTION**: 沿搜索方向的能量收敛标准 (单位  $eV$ )。当总能下降趋势呈线性时, 应使用更小的 **TOL\_LINECORRECTION**, 以便进行更多修正。可以通过设置 **TOL\_LINECORRECTION < 0** 来关闭沿搜索方向的能量收敛检查。

另外, 可以在 '**IN.RELAXOPT**' 文件中为弛豫设置一些其他选项。这需要在 **etot.input** 中加入关键词 **IN.RELAXOPT = T**, 同时准备好 '**IN.RELAXOPT**' 文件, 详情请参考章节 2.4.4。

### 2.1.8 VFF\_DETAIL

PCG方法的额外参数设置，说明请参考[英文手册](#)。

### 2.1.9 MD\_DETAIL

格式:  $MD\_DETAIL = MD, MSTEP, DT, TEMP1, TEMP2$

默认值: 无

$JOB=MD, JOB=TDDFT, JOB=NAMD$ 任务的必填关键词。包括时间步长、模拟步数、温度等参数。

**MD:** 使用的方法，包括不同系综和控温器。可以为  $1 / 2 / 3 / 4 / 5 / 6 / 7 / 8 / 11 / 22 / 33 / 44 / 55 / 66 / 77 / 88$  (设置双数，代表使用和单数相同的方法，但是进行续算)。

1.  $MD = 1$ , Verlet (NVE) [4];
2.  $MD = 2$ , Nose-Hoover (NVT) [6, 7];
3.  $MD = 3$ , Langevin (NVT) [5];
4.  $MD = 4$ , Constant pressure Langevin dynamics (NPT) [10, 11];
5.  $MD = 5$ , Constant pressure Nose-Hoover dynamics (NPT) [12];
6.  $MD = 6$ , Berendsen dynamics (NVT) [8];
7.  $MD = 7$ , Constant pressure Berendsen dynamics (NPT) [9];
8.  $MD = 8$ , Multi-Scale Shock Technique (MSST) [14].

Verlet方法用于NVE系综(恒定原子数 $N$ ，体积 $V$ 和总能 $E$ )，Berendsen、Langevin和Nose-Hoover方法可用于NVT(恒定原子数 $N$ ，体积 $V$ 和温度 $T$ )或NPT(恒定原子数 $N$ ，压强 $P$ 和温度 $T$ )系综。 $JOB=MD$ 和 $JOB=NAMD$ 支持所有方法， $JOB=TDDFT$ 仅支持使用Verlet(NVE)。通过设置： $MD=11,22,33,44,55,66,77,88$ 并拷贝上一步MD计算的最终结构‘final.config’为输入结构可以进行MD续算。

**MSTEP:** MD计算总步数。

**DT:** MD步长(单位为 $fs$ ， $1fs = 1 \times 10^{-15}s$ )。对于 $JOB=MD$ 和 $JOB=NAMD$ ，通常设置 $dt$ 为 $1fs$ ，体系中如果有重原子， $dt$ 可以设置为 $2fs$ 。然而，对于 $JOB=TDDFT$ 计算， $dt$ 需要设置很小的数值，如 $0.1fs$ 到 $0.2fs$ 。

**TEMP1:** 初始温度 (单位为 *Kelvin*). 如果 *atom.config* 文件中不包含速度信息, *PWmat* 运行时根据 *TEMP1* 随机产生初始速度,  $t=0$  时刻的温度将是 *TEMP1* 的 2 倍 (产生的初始动能是  $0.5 * K * T$  的两倍, 预期其一半的能量将被转化为势能)。

**TEMP2:** 末态温度 (单位为 *Kelvin*). *MD* 模拟期间, 除 *Verlet (NVE)* 方法外, 控温器温度将随时间从 *TEMP1* 线性调整到 *TEMP2*。对于 *Verlet (NVE)*, *TEMP2* 不起作用。

对于方法 1-8, 可以添加关键词 *IN.MDOPT=T*, 并提供 '*IN.MDOPT*' 文件以设置详细的参数, 详情请参考章节 2.4.5。

### 2.1.10 MD\_SPECIAL\*

包括: MD\_SPECIAL, MD\_SPECIAL2, MD\_SPECIAL3, MD\_SPECIAL4

关键词 *MD\_SPECIAL\** 的设置说明请参考英文手册。

### 2.1.11 TDDFT\_DETAIL

格式: *TDDFT\_DETAIL* =  $m_1 m_2 mstate$

默认值: *TDDFT\_DETAIL* = 1, *NUM\_BAND*, *NUM\_BAND*

*JOB* = *TDDFT* 任务的可选关键词。

$[m_1, m_2]$  代表绝热展开窗口, 1 到  $m_1 - 1$  轨道上的态被完全占据, 刚好等于绝热本征态,  $m_1$  到 *mstate* 上的态将用  $[m_1, m_2]$  的绝热态进行展开, 并且它们上面的占据情况遵循费米-狄拉克规则 (*Fermi-Dirac rule*)。  $m_2$  的选择对 *TDDFT* 模拟的物理正确性很重要。  $m_2$  越大, 模拟就越准确, 但也会花费更多的时间来计算。通常, *mstate* 到  $m_2$ , 应该包含所有可能的电子激发。

常用设置为:  $m_1$  设置为 1 或其他较深能级, *mstate* 设置为最高占据态 (也可大于电子数/2),  $m_2$  设置为电子有可能激发到的最高态 (可略小于总能带数, 以保证计算能够较好的收敛)。

如果 *mstate*=-1, 这是一个特殊的情况, 用于 *TDDFT\_NOB* 计算。 *NOB* 即 *natural orbital branching*, 详情请查看英文手册。

### 2.1.12 NAMD\_DETAIL

格式: *NAMD\_DETAIL* =  $m_1 m_2 nstep\_out$

默认值: 无

*JOB=NAMD* 任务的必填关键词。

在 *NAMD* 计算中，执行传统的 *Born-Oppenheimer MD*，但输出绝热本征态在绝热窗口  $[m_1, m_2]$  内连续时间步长的重叠波函数。具体后处理过程请参考 [module 21](#)。

*nstep\_out* 是波函数 (在窗口  $[m_1, m_2]$  内) 输出到 *ugio.allxxxxxx* 文件的步数间隔。文件很大，通常设置 *nstep\_out* 为 100 即可。

### 2.1.13 NEB\_DETAIL

格式: *NEB\_DETAIL = IMTH, NSTEP, FORCE\_TOL, NIMAGE, AK, TYPE\_SPRING, E<sub>0</sub>, E<sub>N</sub>, ITYPE\_AT2, ATOM2.CONFIG*

默认值: 无

*JOB = NEB* 任务的必填关键词。包括优化方法、步数、力收敛标准、*string* 类型等参数。

*NEB* 计算 [16] 需要提供初态结构 (通过关键词 *IN.ATOM* 设置) 和末态结构 (通过关键词 *NEB\_DETAIL* 设置)，程序按照线性插值的方法生成 *NIMAGE* 个中间结构 (*intermediate configurations*) 来连接初态和末态结构，这也被称为 *string*。*NIMAGE* 个中间结构会同时进行原子弛豫，可以理解为这是一个 *NIMAGE\*natom* 个原子的大体系计算。在计算过程中，一般垂直于 *string* 的力将被人为去掉，只留下沿着 *string* 的力，同时希望保持 *NIMAGE+2* 个 *image* 之间的距离大致相等。*NIMAGE* 越大，计算越困难，对于简单的问题，通常 *NIMAGE* 设置为 5 左右。

***IMTH***: 原子弛豫方法

*IMTH = 1 / 2 / 3 / 4 / 5 / 6*

1. *IMTH=1, conjugate gradient;*
2. *IMTH=2, BFGS;*
3. *IMTH=3, steepest decent;*
4. *IMTH=4, VFF preconditioned conjugate gradient;*
5. *IMTH=5, Limited-memory BFGS;*
6. *IMTH=6, FIRE: Fast Inertial Relaxation Engine [20].*

对于 *NEB* 计算，推荐使用 *IMTH=5, 6*。其他与原子弛豫方法有关的可选关键词可在输入文件 '*IN.RELAXOPT*' 中设置，并在 *etot.input* 中加入关键词 *IN.RELAXOPT = T*，详情请参考章节 2.4.4。

**NSTEP**: 原子弛豫的最大步数。

**FORCE\_TOL**: 力收敛条件 ( $eV/\text{\AA}$ ) (移除垂直于 *string* 方向的力之后)。

**NIMAGE**: NEB 方法中 *image* 的数量, 对于简单问题, 可设置为 5。

**AK**: *string* 的弹性常数 ( $eV/\text{\AA}^2$ )。推荐设置 AK 在 0.1 到 1 之间。AK 越大, 收敛越容易, 但是误差也越大 (特别是对于 *TYPE\_SPRING*=2 的情况)。

**TYPE\_SPRING**: NEB 方法中使用的 *string* 类型。

1. *TYPE\_SPRING*=1/11, 原始方法 (垂直于 *string* 的力将被去掉);
2. *TYPE\_SPRING*=2/22, 快速收敛方法 (不会去掉垂直于 *string* 的力);
3. *TYPE\_SPRING*=3/33, 改进方法 (改进了 NEB 方法的切线估算, 便于寻找最小能量路径和鞍点) [17]

如果设置 *TYPE\_SPRING*=11,22,33, 将会进行 *Climbing Image Nudged Elastic Band* (CI-NEB) 计算。CI-NEB 方法在 NEB 方法基础上的进行了一些改进 [18], 能量最高的 *image* 将作为 *climbing image*, 不受弹簧力的影响, 可以得到更准确的鞍点位置及最小能量路径 MEP。

$E_0, E_N$ : 初态结构总能 ( $E_0$ ), 末态结构的总能 ( $E_N$ )。通常来自使用 *JOB=RELAX* 预先得到的局域能量最小值)。这两个数不会参与到 NEB 计算中, 只是在格式化输出各 *image* 的总能时使用。

**ITYPE\_AT2, ATOM2.CONFIG**: 是否续算, 原子位置文件名。

1. *ITYPE\_AT2*=1, 非续算任务, *ATOM2.CONFIG* 中只包含末态结构信息 (初态结构通过关键词 *IN.ATOM* 设置)。
2. *ITYPE\_AT2*=2, 续算任务, *ATOM2.CONFIG* 中需要包含初态、末态结构、中间结构在内的 *NIMAGE*+2 个原子位置信息。需要从之前 NEB 计算生成的 *MOVEMENT* 文件中拷贝最后一个 *Group* 的内容到 *ATOM2.CONFIG* 文件中。

一些建议:

1. 如何选择 NEB 方法 - *TYPE\_SPRING*

首先可以直接尝试使用 *TYPE\_SPRING*=1 或 3。如果收敛不好, 那么可以尝试使用 *TYPE\_SPRING*=2, *AK*=1.0 进行计算。*TYPE\_SPRING*=2 容易收敛, 但是算出的势垒误差较大 (*AK* 越大, 误差越大), 因此还需要再使用小的 *AK* (或者用 *TYPE\_SPRING*=1,3) 进行续算。

$TYPE\_SPRING=1$  和  $3$  都具有内在的不稳定性, 可能会遇到路径偏离  $MEP$  的情况 [19]。推荐首先选择  $TYPE\_SPRING=1$ , 如果发现  $MEP$  有问题, 那么可以试试  $TYPE\_SPRING=3$ 。

### 2. 如何选择弛豫方法 - $IMTH$

$IMTH=1,2,3,4$  为 *line-minimization* 方法, 如果计算时力的收敛曲线不平滑, 可能不能很好地收敛 (你会看到随迭代步数变化而出现能量跳变)。因此在  $NEB$  计算中最好使用  $IMTH=5,6$ , 推荐首选  $IMTH=5$ 。

### 3. 如何选择赝势 - *pseudopotentials*

建议先尝试使用  $PWM$  赝势, 它更平滑, 适用于进行大体系的计算。小体系计算的情况, 为了得到更精确的结果, 推荐使用  $SG15$  和  $PD04$  赝势。建议使用更大的  $ECUT$  (如  $60 Ryd$ ), 并设置  $ECUT2 = 4$  倍  $ECUT$ 。

### 4. 如何做 $CI-NEB$

不要在一开始就使用  $CI-NEB$  方法, 将会非常难收敛。建议先进行  $NEB$  计算并保证收敛, 然后在续算时选择  $CI-NEB$  方法。

### 5. 最后, 但同样重要的

确保自洽收敛。

## 2.1.14 SCFEP\_DETAIL

格式:  $SCFEP\_DETAIL = Level1, Level2, \alpha, Numkpt, Numspin$

默认值: 无  $JOB=SCFEP$  任务的必填关键词。

$Level1, Level2$ : 波函数  $index i_1$  和  $i_2$ 。

$\alpha$ : 一个小数 (例如  $0.1$ ), 用于将  $\alpha\psi(i1)*\psi(i2)$  加到电荷密度上, 以进行  $SCFEP$  计算。其中, 我们假设  $\psi(i1)$  和  $\psi(i2)$  是实数。建议  $\alpha$  设为  $0.1$ 。这个数越小, 数值导数就越准确, 但它也要求  $SCF$  计算具有更严格的收敛性。

$Numkpt$ :  $\psi(i, k, s)$  的  $K$  点  $index$ 。

$Numspin$ :  $\psi(i, k, s)$  的自旋 (*spin*)  $index s$  ( $1$  或  $2$ )。

## 2.1.15 SCF\_SPECIAL

格式:  $SCF\_SPECIAL = iflag, Ef0, i1, i2, j1, j2, k1, k2$

默认值:  $SCF\_SPECIAL = 0$

用于  $JOB = SCF$  的非平衡边界条件计算。在器件模拟中，需要电势满足一些特殊的边界条件。该方法通常针对纯固态计算，不包含隐式溶剂模型，与巨正则固定电势法计算不同。详情请参考 [module 51](#) 和 [英文手册](#)。

### 2.1.16 ECUT

格式:  $ECUT = value$

默认值:  $ECUT =$  所有赝势文件内 "WFC\_CUTOFF" 参数的最大值

波函数的平面波截断能 (单位  $Ryd$ ,  $1Ryd = 13.6057eV$ )。在平面波计算中,  $ECUT$  能量范围内的平面波函数及其  $G$ -vector( $exp(-iG * x)$ , 原胞的倒格矢) 作为基组函数。因此,  $ECUT$  控制平面波基组的大小, 是最重要的计算参数之一。

### 2.1.17 ECUT2

格式:  $ECUT2 = value$

默认值:

$ECUT2 = 2 * ECUT$  当  $ACCURACY = NORM$  时

$ECUT2 = 4 * ECUT$  当  $ACCURACY = HIGH / VERYHIGH$  时

软电荷密度和电势的截断能 (单位  $Ryd$ )。对于  $JOB = RELAX / NEB$  等需要计算原子受力的计算,  $ECUT2$  应该等于 4 倍的  $ECUT$ 。默认情况下,  $ECUT2 = 2 * ECUT$  即可用于常规精度的计算 (如  $JOB = SCF$ )。

### 2.1.18 ECUT2L

格式:  $ECUT2L = value$

默认值:

$ECUT2L = ECUT2$  当使用模守恒赝势且  $ACCURACY = NORM / HIGH$  时

$ECUT2L = 4 * ECUT2$  当使用模守恒赝势且  $ACCURACY = VERYHIGH$  时

$ECUT2L = 4 * ECUT2$  当使用超软赝势时

硬电荷密度的截断能 (单位  $Ryd$ )。

有时, 在用电荷密度  $\rho(r)$  通过交换关联泛函计算势能之前, 有必要进一步提高电荷密度的描述精度。因此, 我们有一个所谓的硬电荷密度, 它是由  $ECUT2L$  内的平面波基组描述。

对于非常难以收敛的原子弛豫任务，可以尝试设置  $ECUT2L$  为 4 倍  $EUT2$ ，但会大大增加计算量，所以推荐优先尝试使用  $JOB = EGGFIT$  计算。

### 2.1.19 ECUTP

格式:  $ECUTP = value$

默认值:

$ECUTP = ECUT$  当  $ACCURACY = NORM$  时

$ECUTP = 4 * ECUT$  当  $ACCURACY = HIGH / VERYHIGH$  时

杂化泛函计算时用于 *Fock* 交换积分估值的截断能 (单位 *Ryd*)。在使用杂化泛函时，为了得到精确的原子受力，某些情况有必要设置  $ECUTP = 4 * ECUT$ 。

### 2.1.20 N123

格式:  $N123 = N1, N2, N3$

默认值: 由  $ECUT2$  决定

实空间 *FFT* 网格。如果没有明确设置  $N123, N1, N2, N3$  将由  $ECUT2$  和  $NODE1$  自动产生。

**注意:** 如果使用不同的  $NODE1$  运行两个相同的作业，自动生成的  $N123$  可能不同，结果也可能略有区别。

### 2.1.21 NS123

格式:  $NS123 = N1S, N2S, N3S$

默认值: 自动生成 当  $NONLOCAL = 2$  时

用于计算实空间非局域赝势投影函数的 *FFT* 网格。对于大体系，可以使用较小的值以节省时间。

### 2.1.22 N123L

格式:  $N123L = N1L, N2L, N3L$

默认值: 由  $ECUT2L$  决定

用于硬电荷密度计算的实空间 *FFT* 网格。

### 2.1.23 P123

格式:  $P123 = NP1, NP2, NP3$

默认值: 由 *ECUTP* 决定

在使用杂化泛函时, 如果只需要计算电子结构, 可以减小  $NP1, NP2, NP3$ , 有时  $NP1, NP2, NP3$  可以小到  $N1, N2, N3$  的一半。这可以大大加快计算速度, 而不会有太大的精度损失。

### 2.1.24 MP\_N123

格式:  $MP\_N123 = NK1, NK2, NK3, SK1, SK2, SK3, FLAG\_SYMM$

默认值:

$MP\_N123 = 1\ 1\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0$  当  $JOB = SCF / NONSCF / DOS / MOMENT / RELAX / EGGFIT / DIMER / SCFEP / POTENTIAL / HPSI / WKM$  时

$MP\_N123 = 1\ 1\ 1\ 0\ 0\ 0\ 2$  当  $JOB = MD / TDDFT / NAMD / NEB$  或  $SPIN = 222$  时

使用 *Monkhorst-Pack* 方法生成不可约  $k$  点, 优先级低于  $IN.KPT = T$ 。

$NK1, NK2, NK3$  为  $k$  点网格, 无论是奇数还是偶数, 生成的  $k$  点总会包含 *Gamma* 点。*Monkhorst-Pack* 方法的标准选项。

$SK1, SK2, SK3$  为是否施加  $k$  点偏移, 只能设置为 0(无偏移) 或 1(网格在相应格矢方向上平移半个格点)。*Monkhorst-Pack* 方法的标准选项。

$FLAG\_SYMM$  为对称性操作类型。

如果  $FLAG\_SYMM=0$ , 打开空间对称性和时间反演对称性。

如果  $FLAG\_SYMM=1$ , 打开空间对称性, 取消时间反演对称性。例如用于磁性体系的计算和有外部磁场的体系。

如果  $FLAG\_SYMM=2$ , 取消空间对称性和时间反演对称性。例如用于具有外部势场的 *rt-TDDFT* 模拟。

如果  $FLAG\_SYMM=3$ , 取消空间对称性, 打开时间反演对称性。例如用于没有磁性的 *rt-TDDFT* 模拟。

对称操作及  $k$  点信息将输出在 '*OUT.SYMM*' 和 '*OUT.KPT*' 文件中。

**注意:** 对于自旋极化计算, 对称性的计算将考虑原子的初始磁矩 (例如, 一个磁矩等于 2 的铁原子与另一个磁矩等于 -2 的铁原子不等价)。

### 2.1.25 SPIN

格式:  $SPIN = 1 / 2 / 22 / 222$

默认值:  $SPIN = 1$

$SPIN = 1$ , 非自旋极化计算 (默认值)。每个轨道将被 2 个电子占据。

$SPIN = 2$ , 自旋极化计算, LSDA (沿  $z$  轴磁化)。此时可以选择在结构文件中添加 *MAGNETICZ* 数据块设置初始磁矩, 详情参考 2.2。

$SPIN = 22$ , 自旋轨道耦合 (*spin-orbit coupling, SOC*) 计算, 但是没有磁矩。这适用于像 *CdSe* 这样的半导体。在这种情况下, 每个轨道都有自旋向上和自旋向下的分量 (自旋子, *spinor*)。但也有自旋向上的轨道和自旋向下的轨道 (每个轨道上有自旋向上和自旋向下的成分), 且都被占据。因此, 不存在磁矩。由于没有磁矩, 电荷密度和势能将仅有一个分量, 或者说自旋向上和自旋向下的分量是相同的。

$SPIN = 222$ , 包含非共线磁化 (非线性磁矩) 的自旋轨道耦合计算。此时可以选择在结构文件中添加 *MAGNETIC\_XYZ* 数据块设置初始磁矩, 详情参考 2.2。

**注意 1:** 对于  $SPIN=22$  和  $SPIN=222$ , 需要使用专门的 *SOC* 赝势; *SOC* 赝势和非 *SOC* 赝势可以混合使用。

**注意 2:** 对于  $SPIN=22$  或  $SPIN=222$ , 必须在 *etot.input* 文件中设置关键词“*ECUT*”, 不要使用赝势文件中的默认值。

### 2.1.26 NUM\_ELECTRON

格式:  $NUM\_ELECTRON = value$

默认值:  $NUM\_ELECTRON =$  每种元素赝势文件内价电子数 “*z\_valence*” \* 元素原子个数再求和

体系的价电子总数。默认为中性条件, 可以通过增减参数让体系带电。带电体系的计算使用了均匀的背景电荷 (*back ground charge*)。

### 2.1.27 NUM\_BAND

格式:  $NUM\_BAND = value$

默认值:

$NUM\_BAND = \min[1.05 * NUM\_ELECTRON / 2 + 10]$  当  $SPIN = 1$  时

$NUM\_BAND = \min[1.2 * \min[1.05 * NUM\_ELECTRON / 2 + 10]]$  当  $SPIN = 2$  时

$NUM\_BAND = \min[1.05 * NUM\_ELECTRON + 10]$  当  $SPIN = 22 / 222$  时

总能带数。当  $SPIN = 2$  时，有  $NUM\_BAND$  条自旋向上轨道和  $NUM\_BAND$  条自旋向下轨道。在默认值基础上增加参数可以增加空带数目。

### 2.1.28 ACCURACY

格式:  $ACCURACY = NORM / HIGH / VERYHIGH$

默认值:  $ACCURACY = NORM$

控制计算精度，主要是原子受力计算。 $ACCURACY$  辅助设置  $ECUT2$ 、 $ECUT2L$  等关键词，其优先级低于直接设置的关键词。

$ACCURACY$	$NORM$ (默认)	$HIGH$	$VERYHIGH$
$ECUT$	$PSP/INPUT$	$PSP/INPUT$	$PSP/INPUT$
$ECUT2$	$2 * ECUT$	$4 * ECUT$	$4 * ECUT$
$ECUT2L$ (NCPP)	$ECUT2$	$ECUT2$	$4 * ECUT2$
(USPP)	$4 * ECUT2$	$4 * ECUT2$	$4 * ECUT2$
$ECUTP$	$ECUT$	$4 * ECUT$	$4 * ECUT$
$RCUT$	$PSP/INPUT$	$PSP/INPUT$	$1.1 * PSP/INPUT$

### 2.1.29 PRECISION

格式:  $PRECISION = AUTO / SINGLE / DOUBLE / MIX$

默认值:  $PRECISION = AUTO$

控制 GPU 计算使用单、双精度。精度越高，成本越大。对于杂化泛函计算，计算 Fock 交换项为单精度，自洽迭代为双精度。通常单精度下，电荷密度极限精度约为  $1.E-5$ ，总能极限精度精度约为  $1.E-4$  (eV)。

$PRECISION$	$AUTO$ (默认)	$DOUBLE$	$SINGLE$	$MIX$
$SCF$ (HSE)	$NCPP:DOUBLE$	$NCPP:DOUBLE$	$NCPP:DOUBLE$	$NCPP:DOUBLE$
	$USPP:SINGLE$	$USPP:SINGLE$	$USPP:SINGLE$	$USPP:SINGLE$
$RELAX\_HSE$ ( $NUM\_LDA > 0$ )	$LDA:SINGLE$	$LDA:DOUBLE$	$LDA:SINGLE$	$LDA:MIX$
	$HSE:DOUBLE$	$HSE:DOUBLE$	$HSE:DOUBLE$	$HSE:DOUBLE$
$SCF, RELAX$ ( $LDA/GGA$ )	$SINGLE$	$DOUBLE$	$SINGLE$	$MIX$

### 2.1.30 CONVERGENCE

格式: *CONVERGENCE = EASY / DIFFICULT*

默认值: *CONVERGENCE = EASY*

控制自洽迭代的收敛精度。*CONVERGENCE* 辅助设置 *RHO\_ERROR*、*E\_ERROR* 等关键词，其优先级低于直接设置的关键词。

<i>CONVERGENCE</i>	<i>EASY</i> (默认)	<i>DIFFICULT</i>
<i>WG_ERROR</i>	1.0E-4	0.5E-4
<i>E_ERROR</i>	1.0E-7*TOTNEL*Har	0.01E-7*TOTNEL*Har
<i>RHO_ERROR</i>	0.5E-4	0.5*0.5E-4
<i>RHO_RELATIVE_ERROR</i>	0.07	0.0

(TOTNEL: 总电子数)  
(Har: 27.21138602eV)

### 2.1.31 CHARGE\_DECOMP

格式: *CHARGE\_DECOMP = T / F*

默认值: *CHARGE\_DECOMP = F*

使用 *Hirshfield* 算法做电荷密度分解，输出每个原子的带电量  $Q_{atom}$ 。当 *SPIN = 2* 时，还会输出单原子磁矩  $M(Q_{up}-Q_{dn})$ 。

当 *JOB = SCF* 时，结果输出在 ‘OUT.QDIV’ 文件中；当 *JOB = MD* 时，结果输出在 ‘MOVEMENT’ 文件中。

注意，该关键词只适用于模守恒赝势。

### 2.1.32 ENERGY\_DECOMP

格式:

*ENERGY\_DECOMP = T / F*

*ENERGY\_DECOMP = T / F, type*

默认值: *ENERGY\_DECOMP = F*

当 *ENERGY\_DECOMP = T* 时，*DFT* 能量将被分配给每个原子并输出。通常用于机器学习力场拟合，详细参考 *PWmat MLFF* 和英文手册。

### 2.1.33 LDAU\_PSP

格式:

$$LDAU\_PSP1 = LDAU\_L(1), Hubbard\_U(1) Hubbard\_U2(1)$$

$$LDAU\_PSP2 = LDAU\_L(1), Hubbard\_U(1) Hubbard\_U2(1)$$

...

默认值:

$$LDAU\_PSP1 = -1$$

$$LDAU\_PSP2 = -1$$

...

如果设置  $LDAU\_L(i) = 0/1/2/3$ , 代表使用  $LDA+U$  方法。当使用  $LDA+U$  时, 必须为每个元素 ( $i$ ) 指定要添加  $U$  的原子轨道, 以及  $U$  值。

**注意:**  $LDAU\_PSP(i)$  应该与关键词  $IN.PSP(i)$  的顺序相对应。

$LDAU\_L(i) = -1/0/1/2/3$ ,  $0/1/2/3$  分别代表在  $s/p/d/f$  轨道上加  $U$ 。-1 代表着不使用  $LDA+U$ 。

$HUBBARD\_U(i)$ :  $U$  值 (eV)。如果还提供了  $HUBBARD\_U2(i)$ , 那么第一个数字代表自旋向上的分量, 第二个数字是自旋向下的分量。它们可以不相等。如果没有提供第二个数, 那个自旋向上和自旋向下的  $U$  值是相同的。

如何利用线性响应法计算  $U$  值请参考 [module 25](#)。

### 2.1.34 CONSTRAINT\_MAG

格式:  $CONSTRAINT\_MAG = 0 / 1$

默认值:  $CONSTRAINT\_MAG = 0$

当且仅当  $SPIN = 2$  时, 设置  $CONSTRAINT\_MAG = 1$  可以进行固定磁矩计算, 此时通过在结构文件中添加  $CONSTRAINT\_MAG$  数据块设置磁矩和惩戒系数, 详情请参考章节 [2.2](#)。

如果  $CONSTRAINT\_MAG = 0$ , 将不使用该功能。

### 2.1.35 SPIN222\_MAGDIR\_STEPFIX

格式:  $SPIN222\_MAGDIR\_STEPFIX = value$

默认值:

$$SPIN222\_MAGDIR\_STEPFIX = 0 \quad \text{当 } XCFUNCTIONAL = LDA \text{ 时}$$

$$SPIN222\_MAGDIR\_STEPFIX = 1000 \quad \text{其他}$$

当且仅当  $SPIN = 222$  时, 磁矩方向会在  $SPIN222\_MAGDIR\_STEPFIX$  步自洽迭代后固定。当  $SPIN222\_MAGDIR\_STEPFIX = 0$  时, 磁矩方向不会被固定。当  $SPIN222\_MAGDIR\_STEPFIX = 1$  时, 磁矩的初始方向将是固定的, 并且不会随着自洽的相互作用而改变。

### 2.1.36 XCFUNCTIONAL

格式:  $XCFUNCTIONAL = LDA / PBE / HSE / PBESOL / PW91 / TPSS / SCAN$

默认值:  $XCFUNCTIONAL = PBE$

用于控制交换-关联泛函, 最常用的泛函包括:  $LDA$ 、 $PBE$ 、 $HSE$  等。当  $XCFUNCTIONAL = HSE$  时,  $PWmat$  将进行杂化泛函计算, 默认为  $HSE06$  ( $HSE\_ALPHA = 0.25$ ,  $HSE\_OMEGA = 0.2$ )。

使用  $LIBXC$ [21, 22] 的其他泛函, 请参考如下设置:

$XCFUNCTIONAL = XC\_LDA\_X + XC\_LDA\_C\_PZ$

$XCFUNCTIONAL = XC\_GGA\_C\_PBE + XC\_GGA\_X\_PBE$

$XCFUNCTIONAL = XC\_HYB\_GGA\_XC\_B3LYP$

$XCFUNCTIONAL = XC\_MGGA\_C\_TPSS + XC\_MGGA\_X\_TPSS$

### 2.1.37 HSE\_DETAIL

格式:  $HSE\_DETAIL = HSE\_MIX, MAX\_SXP, TOLHSE\_MIX, HSE\_DN, HSE\_PBE\_SCF, CHECK\_DSXH$

默认值:  $HSE\_DETAIL = 1, 1, 0.0, 6, 1, 1$

当使用杂化泛函时, 可通过该关键词设置  $HSE SCF$  的细节。

**$HSE\_MIX$ :** *Fock* 交换混合参数 (不要与关键词  $HSE\_ALPHA$  参数混淆)。它可以大于 1 (例如 1.2)。这有点像电荷混合 (*mixing*) 系数。默认值为 1。大多数情况下, 建议使用 1。如果过大, 会破坏收敛性。

**$MAX\_SXP$ :** *Fock* 交换混合项的最大数目。大于 1 的数字 (如 2, 3) 可以加速  $HSE$  收敛速度, 但会占用更多的内存。类似电荷密度混合中的 *Pulay mixing*。

**$TOLHSE\_MIX$ :**  $HSE SCF$  迭代停止时, *Fock* 交换项混合的容许误差。默认值为 0.d0。也可以设置为 1.E-03。

**$HSE\_DN$ :** 每次更新 *Fock* 交换项之后进行的  $SCF$  步数。默认值为 6。推荐值为 3~10。太大的  $HSE\_DN$  可能不是很有帮助, 并且运行成本仍然很高。如果发现计算没有收敛, 可能要增大  $HSE\_DN$ 。

**HSE\_PBE\_SCF**: 该参数定义了 *HSE SCF* 计算中, 是否要先进行 *PBE* 计算。默认为 1 (即先做 *PBE SCF* 计算)。如果设置为 0, 意味着直接进行 *HSE* 计算。

**CHECK\_DSXH**: 如果 *REPORT* 文件中出现: *ending\_scf\_reason = d\_sxp.gt.d\_sxp\_laststep*, 且总能没有收敛到足够精度, 可以将该参数设置为 0。

### 2.1.38 RELAX\_HSE

格式: **RELAX\_HSE=NUM\_LDA, FACT\_HSELDA, LDA\_PBE**

默认值: **RELAX\_HSE = 20, 0.05, 2**

仅当 *JOB = RELAX*, *XCFUNCTIONAL = HSE*, 并使用共轭梯度 (*conjugated gradient*) 方法时的可选关键词。

**NUM\_LDA** 是 *LDA/PBE* 预处理运行的最大弛豫步数。它使用 *LDA/PBE* 原子弛豫作为 *HSE* 原子弛豫的预处理。如果 *NUM\_LDA=0*, 则不进行预处理, 是基于 *HSE* 的普通共轭梯度原子弛豫。默认值为 20。

**FACT\_HSELDA** 控制 *LDA/PBE* 弛豫的终止: 如果 *LDA/PBE* 的力小于 *FACT\_HSELDA* 乘以 *HSE* 的力, 则停止。默认值为 0.05。

**LDA\_PBE** *HSE* 原子弛豫预处理所使用的交换关联泛函形式。如果 *LDA\_PBE=1*, 使用 *LDA*; *LDA\_PBE=2*, 使用 *PBE*。应该使用最接近 *HSE* 的交换关联泛函。默认值为 2。

### 2.1.39 HSE\_OMEGA

格式: **HSE\_OMEGA =  $\omega$**

默认值: **HSE\_OMEGA = 0.2**

*HSE* 杂化泛函的屏蔽 (*screening*) 参数, 单位为  $1/\text{\AA}$ , 将交换积分划分为长程部分和短程部分, 该值越大, 区分短程和长程的截断值 (*cut-off*) 就越短。参考 *J. Chem. Phys.* 118, 8207 (2003) 和 *J. Chem. Phys.* 124, 219906 (2006) 了解更多信息。

### 2.1.40 HSE\_ALPHA

格式: **HSE\_ALPHA =  $\alpha$**

默认值: **HSE\_ALPHA = 0.25**

短程 *Fock* 交换部分的混合参数。

结合 *HSE\_OMEGA*, 交换关联能为:  $E_{xc} = \alpha * E_x(\text{FOCK}, \omega) - \alpha * E_x(\text{PBE}, \omega) + E_x(\text{PBE}) + E_c$ 。其中,  $E_x(\text{FOCK}, \omega)$  是库仑积分被  $\omega$  截断的短程 *Fock* 交换积分,

$E_x(PBE)$  是 PBE 交换密度泛函能,  $E_x(PBE, \omega)$  是短程 PBE 交换密度泛函能, 其范围由  $\omega$  定义。

### 2.1.41 HSE\_BETA

格式: **HSE\_BETA =  $\beta$**

默认值: **HSE\_BETA = 0.0**

长程 Fock 交换部分的混合参数, 用于范围分离杂化泛函计算 (*range separated HSE*)。当  $\beta = 0$  时, 没有长程部分。有观点认为, 为了得到正确的光学特性, 应该用  $1/\epsilon$  介电常数作为 *bulk* 体系的  $\beta$ 。

当  $\beta$  为非零时, 最终的交换关联泛函表示为:  $E_{xc} = \alpha * E_x(FOCK, \omega) + \beta * (E_x(FOCK, full) - E_x(FOCK, \omega)) + E_x(PBE) - \alpha * E_x(PBE, \omega) - \beta * (E_x(PBE) - E_x(PBE, \omega)) + E_c$ 。其中  $E_x(FOCK, \omega)$  是库仑积分被  $\omega$  截断的 *explicit* 短程 Fock 交换积分,  $E_x(FOCK, full)$  是 *full explicit* 交换积分,  $E_x(PBE)$  是 PBE 交换密度泛函能,  $E_x(PBE, \omega)$  是短程 PBE 交换密度泛函能, 其范围由  $\omega$  定义。

### 2.1.42 HSEMASK\_PSP

格式:

**HSEMASK\_PSP1 = *ampl1 size1***

**HSEMASK\_PSP2 = *ampl2 size2***

...

默认值: 无

**注意:**  $HSEMASK\_PSP(i)$  应该与关键词  $IN.PSP(i)$  的顺序相对应。

这是 HSE 计算的一个特殊选项。由于 HSE 混合参数在很大程度上是一个经验参数, 为了获得正确的带隙, 可以对每个元素 ( $i$ ) 使用不同的混合参数来实现这个目的 [30]。

此时 Fock 交换积分为:

$$E_x(Fock) = \alpha \sum_i \sum_j o(i)o(j) \int \int \psi_i^*(r)\psi_j(r)m(r) \frac{erfc(|r-r'|\omega)}{|r-r'|} m(r')\psi_i(r')\psi_j^*(r')d^3rd^3r'$$

其中  $o(i)$  是轨道  $i$  的占据函数。

每种元素的 Fock 交换混合系数 =  $HSE\_ALPHA * m(r)^2$ ,  $m(r)$  为:

$$m(r) = 1 + \sum_R \text{ampl}_R \exp(-(r - R)^2 / \text{size}_R^2)$$

其中  $\text{ampl}_R$  和  $\text{size}_R$  通过  $\text{HSEMASK\_PSP}(i)$  设置,  $\text{size}_R$  单位为 Bohr。

以  $\text{Si/SiO}_2$  异质结为例, 如果需要设置关键词  $\text{HSEMASK\_PSP}$  来为晶体  $\text{Si}$  区域和非晶  $\text{SiO}_2$  区域的  $\text{Si}$  元素设置不同的 Fock 交换混合系数, 需要: 1. 在结构文件中将  $\text{SiO}_2$  区域的  $\text{Si}$  原子的原子序数修改为其他数值, 比如 1( $\text{H}$  元素); 2. 复制一份  $\text{Si}$  的赝势文件并将其命名为  $\text{COPY.UPF}$  (名称只要和计算目录下其他文件不重复即可); 3. 在  $\text{COPY.UPF}$  文件中修改  $\text{element}$  参数为  $\text{H}$  ( $\text{element} = \text{"H"}$ ), 同时添加参数  $\text{mass} = \text{"28.085"}$ ; 4. 在  $\text{etot.input}$  中添加  $\text{IN.PSP3} = \text{COPY.UPF}$  和  $\text{HSEMASK\_PSP}(i)$  等关键词。

### 2.1.43 HSE\_KPT\_TREATMENT

**格式:**  $\text{HSE\_KPT\_TREATMENT} = \text{flag\_double\_grid} \text{ flag\_vq\_interp} \text{ vq\_interp\_range}$

**默认值:**  $\text{HSE\_KPT\_TREATMENT} = 1, 0, 0$

这是  $\text{HSE}$  计算的一个特殊选项。在使用杂化泛函计算能带结构时, 新  $K$  点和之前的  $k\_prime$  网格不同, 此时使用默认值可能会出现某些  $k$  点本征能量发生跳变的现象。如果在需要得到非常精确的能带结构的时候, 比如有效质量的计算, 推荐设置  $\text{HSE\_KPT\_TREATMENT} = 0, 1, 1$ 。其他大部分情况, 采用默认值便足够。

**flag\_double\_grid = 0 / 1:** 设置为 1 代表使用更精确的网格, 建议  $\text{SCF}$  时设置。设置为 0 代表不使用。

**flag\_vq\_interp = 0 / 1:** 设置为 0 代表对  $k\_prime$  进行移位并使用线性插值, 在  $\text{JOB} = \text{SCF}$  时只能设置为 0。设置为 1 代表不对  $k\_prime$  进行移位, 可在  $\text{JOB} = \text{NONSCF}$  时设置。

**vq\_interp\_range:** 在一定范围内计算  $vq$ , 通常设置为 1。范围越大, 能带结构越平滑。

### 2.1.44 VDW

**格式:**  $\text{VDW} = \text{NONE} / \text{DFT-D2} / \text{DFT-D3} / \text{PAIR}$

**默认值:**  $\text{VDW} = \text{NONE}$

用于指定范德华 (Van Der Waals) 修正的类型。

**VDW = NONE:** 不使用范德华修正

**VDW = DFT-D2:** 使用  $\text{DFT-D2}$  范德华修正, 此时若不设置关键词:  $\text{LONDON\_S6}$ ,  $\text{LONDON\_C6}(i)$ ,  $\text{LONDON\_RCUT}$ , 程序将采用默认值, 参考文章: *S. Grimme, J. Comp. Chem. 27, 1787(2006)*。

**LONDON\_S6**: DFT-D的全局 *scaling* 参数。默认值为 0.75。

**LONDON\_C6(i)**: Lennard-Jones 势  $1/r^6$  项中的 *C6* 参数。顺序应与关键词 *IN.PSP(i)* 保持一致。

**LONDON\_RCUT**: 色散相互作用 (*dispersion interactions*) 校正计算的截断半径 (*a.u.*)。默认值为 200。

**VDW = DFT-D3**: 使用 *zero damping DFT-D3* 范德华修正, 此时若不设置关键词: *DFTD3\_S6*, *DFTD3\_RS6*, *DFTD3\_S18*, *DFTD3\_RS18*, *DFTD3\_ALPHA6*, *DFTD3\_VERSION*, *DFTD3\_3BODY*, 程序将采用默认值, 参考文章: [24]。

**DFTD3\_VERSION**: 零阻尼 DFT-D3 方法的参数为 3。

**DFTD3\_3BODY**: 控制 DFT-D3 校正方法中是否考虑三体项。默认为 *T*(考虑)。如果不考虑该项, 设置 *DFTD3\_3BODY = F*。

**VDW = PAIR**: 该选项需要提供输入文件 *IN.VDWPAIR*。这是一个以数字形式提供的原子对势 (*pair potential*), 其格式如下:

```
1001, 3, 8.0      ! nr, n_pair, r_cut(angstrom)
31 31 33         ! iatom_1 (npair)
33 31 33         ! iatom_2 (npair)
0.00, p1, p2, p3 ! r, pot(pair1), pot(pair2), pot(pair3) (eV)
...
r, p1, p2, p3    ! The nr-th line for p1,p2,p3
```

### 2.1.45 COULOMB

**格式**: *COULOMB = 1, X1, X2, X3*

**默认值**: *COULOMB = 0*

偶极矩修正方法, 是否考虑偶极矩效应, 只能使用在孤立体系和 *slab* 体系的计算中, 且体系必须为中性。

**COULOMB = 0**: 不使用。

**COULOMB = 1, X1, X2, X3**: 添加孤立体系的边界条件。X1, X2, X3 为分数坐标, (X1+0.5, X2+0.5, X3+0.5) 应约等于孤立团簇的质心位置。

**COULOMB = 11, X1**: 在 *slab* 体系的 *a* 轴方向添加边界条件, 即真空沿 *a* 轴方向。X1 为分数坐标, X1+0.5 应约等于 *slab* 的中心位置。

**COULOMB = 12, X2**: 在 *slab* 体系的 *b* 轴方向添加边界条件, 即真空沿 *b* 轴方向。X2 为分数坐标, X2+0.5 应约等于 *slab* 的中心位置。

**COULOMB = 13, X3:** 在 *slab* 体系的 *c* 轴方向添加边界条件, 即真空沿 *c* 轴方向。*X3* 为分数坐标, *X3+0.5* 应约等于 *slab* 的中心位置。

### 2.1.46 IN.OCC

格式: **IN.OCC = T / F, iproj** (*iproj* = 0 / 1 / 2 / 22 / 3 / 33)

默认值: **IN.OCC = F**

**注意:** *IN.OCC = T* 相当于 *IN.OCC = T, 0*

打开时, 程序将尝试使用特殊方式来确定波函数或本征态的占据, 而非采用传统的费米-狄拉克分布 (*Fermi-Dirac distribution*)。主要用于 *constraint DFT* (存在一些激发电子态, 或空穴态) 自洽或弛豫计算, 或 *TDDFT* 模拟。

在下文中, 我们将用  $\phi_i$  来表示 *Kohn-Sham* 方程的绝热本征态:  $H\phi_i = \epsilon_i\phi_i$ 。同时, 我们可以输入另一组波函数:  $\{\psi_j\}$ , 例如, 通过设置 *IN.WG = T*。这个  $\{\psi_j\}$  类似于 *TDDFT* 中的含时演化波函数, 它们可以用来辅助本征态的占据, 以生成电荷密度。

以下是 *iproj* 的不同选项。

**iproj = 0:** 常规的 *constraint DFT* 计算。自洽计算的电荷密度描述为:  $\rho(r) = \sum_i o(i)|\phi_i(r)|^2$ ,  $\phi_i$  表示 *Kohn-Sham* 方程的绝热本征态, 占据数  $o(i)$  需要由额外的输入文件 *IN.OCC* 文件提供。

**iproj = 1:** 在这个选项中, 哪个态对应的索引 (*index*) 由绝热本征态  $\phi_i$  和波函数 *IN.WG* 输入的态  $\psi_j$  之间的投影 (*projection*) 决定。因此, 为了实现这个, 必须准备 *IN.WG*。更具体地说,  $map(i)$  等于使  $|\langle \phi_i | \psi_j \rangle|^2$  最大化的  $j$ 。基本上, 这确定了哪个  $\phi_i$  是输入的  $\psi_{map(i)}$ 。因此电荷密度产生为:  $\rho(r) = \sum_i o(map(i))|\phi_i(r)|^2$ 。注意,  $\psi_j$  是从 *IN.WG* 输入的。同样,  $o(j)$  是由 *IN.OCC* 输入的, 其形式如下 (针对 *iproj=0,1,3*):

```
o1,o2,o3,...o_mx      ! for kpt=1
o1,o2,o3,...o_mx      ! for kpt=2
.....
o1,o2,o3,...o_mx      ! for kpt=nkpt
```

其中 '*mx*' 指 *num\_band*, '*nkpt*' 是简约 *K* 点 (*reduced kpoint*) 的数量。因此, 在每一行中, 有 *mx* 个数字。有 *nkpt* 行。注意, 该文件可以写成: *4\*1,2\*0*, 等价于: *1,1,1,1,0,0*。还需注意,  $o(j,kpt)$  是上述占据数 (取值在 0 和 1 之间, 即使是 *SPIN=1*, 也不应该设为 2)。以及, 完全占据为  $o(j,kpt)=1$ 。因此, 如果 *SPIN=1*,  $o(j,kpt)=1$  意味着这个轨道将占据 2 个电子, 而  $o(j,kpt)=0.5$  意味着这个轨道将占据 1 个电子。

如果  $SPIN=2$ , 那么还必须提供另一个文件:  $IN.OCC\_2$ , 具有相同的格式, 但是要指定自旋向下分量的占据。此时,  $o(j,kpt)=1$  意味着这个轨道 (向上或向下自旋) 将占据 1 个电子, 而  $o(j,kpt)=0$  意味着这个自旋的轨道未占据电子。

**$iproj=2$  (或  $22$ ):** 在上述  $iproj=0$  和  $1$  的情况下, 费米-狄拉克分布函数将被忽略 (不使用, 或者  $Fermi-Dirac=0$ )。但即使是  $iproj=1$ , 也可能出现难以识别哪个  $\phi_i$  是  $\psi_j$  的情况。例如, 如果几个态有相似的振幅重叠 (例如, 大约  $0.3-0.5$ )。在这种情况下, 即使我们选择并占据一个  $\phi_i$ , 结果也可能不理想。我们真正需要的是, 从  $\phi_i$  的线性组合中构造一个类似  $\psi_j$  的波函数  $\psi'_j$ , 然后占据该  $\psi'_j$ 。更具体地说, 我们可以有:  $\psi'_j = \sum_i f(i,j) \langle \phi_i | \psi_j \rangle \phi_i$ 。其中  $f(i,j)$  是一个选择 (*selection*) 和正交归一化系数。对于  $iproj=22$ , 没有 *selection*,  $f(i,j)$  是用于正交归一化 (在所有的  $\{\psi'_j\}$  中)。对于  $iproj=2$ , 一个选择 (*selection*) 权重系数用于不同的  $i$ 。更具体地说,  $f(i,j) = \exp(-((1-x)/0.7)^6)$ , 其中  $x = |\langle \phi_i | \psi_j \rangle|^2$ 。因此, 实际上, 它只选择重叠度大于  $0.3$  的  $\phi_i$  绝热态。经过选择系数 (*selection factor*) 后进行正交归一化。这里的想法是只选择几个  $\phi_i$ , 并使用它们的线性组合来构建一个类似于原始  $\psi_j$  态的态, 但不是完全重构  $\psi_j$  态。这将有助于处理两个态互相交叉的情况, 因此  $\phi_i$  的特征已经变化, 但线性组合可以重新构建原始的  $\psi_j$ 。

上述选项在电子占据方面, 采用了与  $iproj=0,1,3$  时不同的策略。对于  $iproj=2$ , 仍然采用费米-狄拉克分布, 然后在它的基础上, 通过某些额外的带增加或减少一些态。我们的想法是利用这一点在费米-狄拉克计算中增加一个激发电子或减去一个空穴 (在  $\psi_j$  上)。注意, 在决定费米能量时, 使用了  $NUM\_ELECTRON - dcharge$  的总电荷,  $dcharge$  是来自  $\psi_j$  的电荷, 该电荷在下面要解释的  $IN.OCC$  中指定。因此, 实际的总电荷量是  $NUM\_ELECTRON$ 。还要注意的, 不仅有  $\psi_j$  的电荷密度的贡献, 还有其动能和非局域势能部分的贡献。总电荷密度可以描述为:  $\rho(r) = \rho_{FD}(r) + \sum_j o(j) |\psi'_j(r)|^2$ , 其中  $\rho_{FD}(r)$  是费米-狄拉克电荷密度,  $o(j)$  是  $IN.OCC$  的占据数, 在  $iproj=2$  (或  $22$ ) 时有如下形式:

```
o1,o2,o3,...o_mx      ! for kpt=1
o1,o2,o3,...o_mx      ! for kpt=2
.....
o1,o2,o3,...o_mx      ! for kpt=nkpt
----- (above nkpt lines are not used, this dashed line must be here)
nump                    ! The number of exception states
iband(1,1),od(1,1)      ! for indx=1, kpt=1
iband(2,1),od(2,1)      ! for indx=2, kpt=1
.....
iband(nump,1),od(nump,1) ! for indx=nump,kpt=1
```

```

iband(1,2),od(1,2)           ! for indx=1,   kpt=2
iband(2,2),od(2,2)           ! for indx=2,   kpt=2
.....
iband(nump,2),od(nump,2)     ! for indx=nump,kpt=2
.....                       ! repeat for different kpoint
.....
iband(1,nkpt),od(1,nkpt)     ! for indx=1,   kpt=nkpt
iband(2,nkpt),od(2,nkpt)     ! for indx=2,   kpt=nkpt
.....
iband(nump,nkpt),od(nump,nkpt) ! for indx=nump,kpt=nkpt

```

注意，在这个文件中，在第一个  $nump+1$  行之后必须有  $nump*nkpt$  行。 $nump$  是每个  $k$  点中 *exception states* 的数量。每个  $nump*nkpt$  行应该有 2 个数字。第一个数字是带的索引，第二个数是占据数 (可以是正数，也可以是负数 (空穴))。

注意，对于  $SPIN=2$ ，还需要一个相同格式的  $IN.OCC\_2$ 。

另外， $iproj=0,1,2$  通常用于  $SCF$  计算，也用于  $RELAX$ 。 $iproj=0$  常用于  $TDDFT$  计算。

对于  $RELAX$  时  $iproj=1$  的情况，下一个弛豫步的  $\psi_j$  是从上一个弛豫步的  $\phi_{map(j)}$  中更新。对于  $RELAX$  时  $iproj=2$  的情况，下一个弛豫步的  $\psi_j$  被取代为上一个弛豫步的  $\psi'_j$ 。这样做将允许即使存在空穴态 (或电子态) 的态交叉也进行结构弛豫，同时跟踪并保持相同的空穴或激发电子。

对于  $SCF$  和  $RELAX$ ， $iproj=2$  通常比  $iproj=1$  更稳定。因此，如果  $iproj=0/1$  不稳定，或不能收敛，此时就应该使用  $iproj=2$ 。

**$iproj=3$  (or 33):** 用于  $SCF$  或  $TDDFT$  计算，而不是  $RELAX$ 。在  $iproj=2$  中，*exception states* 是用于计算电荷密度的。它主要是为处理  $RELAX$  而设计，从概念上讲，我们想最终使  $\psi_j$  成为绝热本征态。有些情况下，我们对占据特定的输入波函数  $\psi_j$  感兴趣，但它们不是绝热本征态  $\phi_i$ 。更重要的是，占据态  $\psi'_j$  应该完全由  $\phi_i$  表示。所以，占据态不是  $IN.WG$  中输入的精确的  $\psi_j$ 。如果固定的  $\psi_j$  要被占据，可以使用  $JOB=WKM$ 。其中，我们将占据  $\psi'_j = \sum_i f(i) <\phi_i|\psi_j > \phi_i$ ，然而进行正交归一化。因此， $\rho(r) = \sum_j o(j)|\psi'_j(r)|^2$ ，其中  $o(j)$  从  $IN.OCC$  中输入。在公式中， $f(i)$  用于提供一些可能的截断 (*truncation*)，所以没有高能量的  $\phi_i$  分量用于  $\psi'_j$ 。这可以由以下输入行提供：

$PROJ3\_DETAIL = Ecut\_proj3, dEcut\_proj3$  (单位 eV)

则： $f(i) = 1/(exp((\epsilon(i) - Ecut\_proj3)/dEcut\_proj3) + 1)$

如果  $PROJ3\_DETAIL$  不存在，那么  $f(i)=1$ 。

同样，在  $IN.OCC$  中，如果一个  $o(j)$  是负值，那么  $\psi'_j = \phi_j$ ，以及  $o(j) = |o(j)|$ 。

这可以用来为 *TDDFT* 计算提供初始态 (即可以和 *JOB=TDDFT* 一起使用)。因此, 所需的初始 *TDDFT*  $\psi_j(t=0)$  波函数 (无论什么波函数, 不一定是本征态) 可以从 *IN.WG* 中输入。但对于我们实现的 *TDDFT* 来说, 我们需要保证  $\psi_j$  能被一组本征态  $\{\phi_i\}$  表示。这个 *IN.OCC* 和 *TDDFT* 的第一步 (或 *SCF* 计算) 就可以通过自洽迭代来保证这一点。注意,  $\psi_j$  可以是一些局域态或远离碰撞 (*colliding*) 表面的离子的一些离子态。可以使用其他方法预构建 *IN.WG*。注意, *iproj=3* 这个选项会自动输出一个文件: *OUT.iproj3\_CC\_2spin*, 其中包含系数: 正交归一化的  $CC(i, j) = \langle \phi_i | \psi_j \rangle$ 。对于 *iproj=33*, 输出的 *OUT.iproj3\_CC\_2spin* 必须复制为 *IN.iproj3\_CC\_2spin*, 并在 *etot.input* 中添加一行: *IN.iproj3\_CC\_2spin=T*。在这种情况下, *IN.WG* 的输入实际上是本征态  $\phi_i$  而不是  $\psi_j$ , 以及  $\psi_j$  被构造为:  $\psi_j = \sum_i CC(i, j)\phi_i$ 。通过这种方式, 我们可以同时输入本征态  $\phi_i$  和  $\psi_j$ , 从而继续 *iproj=3* 的计算。

**与其他选项的比较:** 注意, 对于 *TDDFT* 计算, 可以将 *IN.OCC=T,3* 计算与 *IN.OCC\_T=T* 计算进行比较。在 *IN.OCC\_T* 中, 每个态  $o(j)$  的占据可以随着时间变化, 在 *IN.OCC\_T* 中指定。这是一个可以实时改变占据情况的强大的手段 (例如, 描述一个电子由于其他物理过程而逐渐消失的情况)。它也可以用来准备 *TDDFT* 计算中的初始态, 例如快速删除一个态。但这没有 *IN.OCC=T,3* 那么普遍, 它也会有一些稳定性问题。还要注意, 如果通过 *IN.OCC\_T* 快速移除一个电子, 其物理意义可能与使用 *IN.OCC=T,0* 的初始条件不同。在 *IN.OCC=T,0* 中, 初始条件处于平衡状态, 但在 *IN.OCC\_T* 计算中却不是这样。

最后, 我们还可以将 *IN.OCC=T,3* 与 *IN.CC* 进行比较。*IN.CC* 也能用来准备一个混合态作为 *FDDFT* 计算的初始态。它很容易构建初始波函数, 但它的通用性较差, 而且不如 *IN.OCC=T,3* 过程强大。

### 2.1.47 IN.OCC\_T

**格式:** *IN.OCC\_T = T / F*

**默认值:** *IN.OCC\_T = F*

当 *IN.OCC\_T = T* 时, 将读取 '*IN.OCC\_T*' (如果 *SPIN = 2*, 还将读取 '*IN.OCC\_T2*') 文件, 并且将忽略关键词 *SCF\_ITER* 内的 *imth\_Fermi* 参数。有关 '*IN.OCC\_T*' 文件的详细说明, 请参考 [2.4.10](#)。

### 2.1.48 IN.WG

**格式:** *IN.WG = T / F*

**默认值:  $IN.WG = F$** 

当  $IN.WG = F$  时, 初始波函数将使用随机波函数。

如果设置  $IN.WG = T$  且  $SPIN = 1 / 22 / 222$ , 程序将从 ‘ $IN.WG$ ’ 文件中读取作为初始波函数。此时需要将之前计算输出的 ‘ $OUT.WG$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.WG$ ’;

如果设置  $IN.WG = T$  且  $SPIN = 2$ , 程序将从 ‘ $IN.WG$ ’ 和 ‘ $IN.WG_2$ ’ 文件中读取作为初始波函数。此时需要将之前计算输出的 ‘ $OUT.WG$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.WG$ ’, ‘ $OUT.WG_2$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.WG_2$ ’ (不需要在 *etot.input* 中设置  $IN.WG_2 = T$ )。

**注意:** 读取波函数时, 关键词  $NODE1$ 、 $ECUT$ 、 $ECUT2(N123)$ 、 $MP\_N123(IN.KPT)$ 、 $NUM\_BAND$  的数值必须与之前生成波函数的计算中关键词的数值保持一致。

**2.1.49 IN.RHO**

**格式:  $IN.RHO = T / F$**

**默认值:  $IN.RHO = F$**

当  $IN.RHO = F$  时, 初始电荷密度将使用中性质原子电荷密度。

如果设置  $IN.RHO = T$  且  $SPIN = 1 / 22$ , 程序将从 ‘ $IN.RHO$ ’ 文件中读取作为初始电荷密度。此时需要将之前计算输出的 ‘ $OUT.RHO$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.RHO$ ’;

如果设置  $IN.RHO = T$  且  $SPIN = 2$ , 程序将从 ‘ $IN.RHO$ ’ 和 ‘ $IN.RHO_2$ ’ 文件中读取作为初始电荷密度。此时需要将之前计算输出的 ‘ $OUT.RHO$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.RHO$ ’, ‘ $OUT.RHO_2$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.RHO_2$ ’ (不需要在 *etot.input* 中设置  $IN.RHO_2 = T$ );

如果设置  $IN.RHO = T$  且  $SPIN = 222$ , 程序将从 ‘ $IN.RHO$ ’ 和 ‘ $IN.RHO\_SOM$ ’ 文件中读取作为初始电荷密度。此时需要将之前计算输出的 ‘ $OUT.RHO$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.RHO$ ’, ‘ $OUT.RHO\_SOM$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.RHO\_SOM$ ’ (不需要在 *etot.input* 中设置  $IN.RHO\_SOM = T$ )。

**注意:** 读取电荷密度时, 关键词  $ECUT2L(N123L)$  的数值必须与之前生成电荷密度的计算中关键词的数值保持一致。

**2.1.50 IN.VR**

**格式:  $IN.VR = T / F$**

**默认值:  $IN.VR = F$**

当  $IN.VR = F$  时, 根据初始电荷密度生成初始势能。

如果设置  $IN.VR = T$  且  $SPIN = 1 / 22$ , 程序将从 ‘ $IN.VR$ ’ 文件中读取作为初始势能。此时需要将之前计算输出的 ‘ $OUT.VR$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.VR$ ’;

如果设置  $IN.VR = T$  且  $SPIN = 2$ , 程序将从 ‘ $IN.VR$ ’ 和 ‘ $IN.VR\_2$ ’ 文件中读取作为初始势能。此时需要将之前计算输出的 ‘ $OUT.VR$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.VR$ ’, ‘ $OUT.VR\_2$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.VR\_2$ ’ (不需要在  $etot.input$  中设置  $IN.VR\_2 = T$ ) ;

如果设置  $IN.VR = T$  且  $SPIN = 222$ , 程序将从 ‘ $IN.VR$ ’, ‘ $IN.VR\_SOM$ ’, ‘ $IN.VR\_DELTA$ ’ 文件中读取作为初始电荷密度。此时需要将之前计算输出的 ‘ $OUT.VR$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.VR$ ’, ‘ $OUT.VR\_SOM$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.VR\_SOM$ ’, ‘ $OUT.VR\_DELTA$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.VR\_DELTA$ ’ (不需要在  $etot.input$  中设置  $IN.VR\_SOM = T$ ,  $IN.VR\_DELTA = T$ )。

**注意:** 如果  $IN.VR$  和  $IN.RHO$  都设置为  $T$ , 程序将使用读入的势能开始计算。读取势能时, 关键词  $ECUT2L(N123L)$  的数值必须与之前生成势函数的计算中关键词的数值保持一致。

### 2.1.51 IN.LDAU

**格式:**  $IN.LDAU = T / F$

**默认值:**  $IN.LDAU = F$

当  $IN.LDAU = F$  时, 不读取初始  $LDA+U$  占据数。

如果设置  $IN.LDAU = T$  且  $SPIN = 1 / 22 / 222$ , 程序将从 ‘ $IN.LDAU$ ’ 文件中读取作为  $LDA+U$  占据数。此时需要将之前计算输出的 ‘ $OUT.LDAU$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.LDAU$ ’;

如果设置  $IN.LDAU = T$  且  $SPIN = 2$ , 程序将从 ‘ $IN.LDAU$ ’ 和 ‘ $IN.LDAU\_2$ ’ 文件中读取作为  $LDA+U$  占据数。此时需要将之前计算输出的 ‘ $OUT.LDAU$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.LDAU$ ’, ‘ $OUT.LDAU\_2$ ’ 文件复制为 ‘ $IN.LDAU\_2$ ’ (不需要在  $etot.input$  中设置  $IN.LDAU\_2 = T$ )。注意这个)。

**注意:**  $JOB = NONSCF$  时的  $LDA+U$  计算, 必须设置  $IN.LDAU = T$ 。读取的不是  $U$  值, 而是通过计算得到的  $LDA+U$  占据数。

### 2.1.52 IN.VEXT

**格式:**  $IN.VEXT = T / F$

**默认值:**  $IN.VEXT = F$

当  $IN.VEXT = T$  时, 从文件 ‘ $IN.VEXT$ ’ 中读取外部势场。‘ $IN.VEXT$ ’ 与 ‘ $IN.VR$ ’ 的格式相同, 单位为 *Hartree*。外部势场可使用 `add_field.x` 脚本生成, 详情请参考 `utility add_field.x`。

### 2.1.53 IN.RHO\_ADD

格式:  $IN.RHO\_ADD = T / F$

默认值:  $IN.RHO\_ADD = F$

当  $IN.RHO\_ADD = T$  时, 从文件 “ $IN.RHO\_ADD$ ” 读入一个额外的电荷密度  $\rho_{add}$ , 并将其添加到由波函数计算的总电荷密度中, 即:  $\rho(i) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 occ(i) + \rho_{add}(r)$ 。在确定电子占据数  $occ(i)$  时, 总电子数不考虑  $\rho_{add}$ 。

额外的电荷密度文件可使用 `convert_wg2rho.x` 脚本生成, 详情请参考 [utility convert\\_wg2rho.x](#)。

$TRSM$  方法 (计算低维结构的带电缺陷, 解决传统凝胶模型算低维缺陷能量发散问题) 使用了该关键词, 详情请参考 [module 32](#)。

### 2.1.54 IN.SYMM

格式:  $IN.SYMM = T / F$

默认值:  $IN.SYMM = F$

当  $IN.SYMM = T$  时, 从文件 ‘ $IN.SYMM$ ’ 读取所有对称性操作, 详情请查看 [2.4.2](#)。通常情况不使用该参数, 因为程序会自动判断对称性。

### 2.1.55 IN.KPT

格式:  $IN.KPT = T / F$

默认值:  $IN.KPT = F$

当  $IN.KPT = T$  时, 从文件 ‘ $IN.KPT$ ’ 中读取计算使用的所有  $k$  点及其权重, 详情请查看 [2.4.1](#)。优先级高于关键词  $MP\_N123$ 。

生成特殊路径  $k$  点 ‘ $IN.KPT$ ’ (如高对称  $k$  点路径) 可使用 `split_kp.x` 脚本生成, 详情请参考章节 [4.2.10](#)。

### 2.1.56 IN.MDOPT

格式:  $IN.MDOPT = T / F$

默认值:  $IN.MDOPT = F$

当  $JOB = MD$  且  $IN.MDOPT = T$  时, 从文件 ‘ $IN.MDOPT$ ’ 读取特殊设置, 详情请查看章节 [2.4.5](#)。

### 2.1.57 IN.EXT\_FORCE

格式:  $IN.EXT\_FORCE = T / F$

默认值:  $IN.EXT\_FORCE = F$

当  $IN.EXT\_FORCE = T$  时, 从文件 ‘ $IN.EXT\_FORCE$ ’ 读取为每个原子施加的外力 (单位  $eV/\text{\AA}$ ), 详情请查看章节 2.4.6。

### 2.1.58 IN.A\_FIELD

格式:  $IN.A\_FIELD = T / F, a\_field1, a\_field2, a\_field3$

默认值:  $IN.A\_FIELD = F$

当  $JOB = TDDFT$  且  $IN.A\_FIELD = T$  且  $TDDFT\_SPACE = -1$  时, 添加  $G$ -space 外部矢势场  $a\_field1, a\_field2, a\_field3$ , 单位为  $1/Bohr$ 。

$TDDFT$  哈密顿量描述为:

$$H = 1/2(-i\nabla_x + a\_field1)^2 + 1/2(-i\nabla_y + a\_field2)^2 + 1/2(-i\nabla_z + a\_field3)^2 \quad (2.1)$$

如果需要添加多个含时演变的外部矢势场 (如模拟圆偏振光), 可采用如下形式:

$IN.A\_FIELD\_LIST1 = a\_field1, a\_field2, a\_field3$   
 $IN.TDDFT\_TIME1$   
 $IN.A\_FIELD\_LIST2 = a\_field1, a\_field2, a\_field3$   $IN.TDDFT\_TIME2$   
 ...

最大支持输入二十行。

$IN.TDDFT\_TIME1, IN.TDDFT\_TIME2$  为额外的输入文件, 其中描述了外部矢势场的含时变化函数  $f(t)$ , 格式与  $IN.TDDFT\_TIME$  相同, 详情请查看章节 2.4.7。

### 2.1.59 RCUT

格式:  $RCUT = value$

默认值:  $RCUT =$  所有赝势文件内的 ‘ $Rcut$ ’ 参数的最大值

赝势中非局域部分的截断半径, 单位为  $Bohr$ 。通常不需要设置该关键词。

### 2.1.60 IN.PSP\_RCUT

格式:

*IN.PSP\_RCUT1 = value*

*IN.PSP\_RCUT2 = value*

...

默认值：每种元素使用其赝势文件内的 ‘*Rcut*’ 参数的数值。如果赝势内未出现 ‘*Rcut*’ 参数，则 ‘*Rcut*’ 为 3.5

单独设置每个元素类型的 *Rcut*，单位为 *Bohr*。通常不需要设置该关键词。

### 2.1.61 LDAU\_RCUT\_PSP

格式：

*LDAU\_RCUT\_PSP1 = value*

*LDAU\_RCUT\_PSP2 = value*

...

默认值：

*LDAU\_RCUT\_PSP1 = 6*

*LDAU\_RCUT\_PSP2 = 6*

...

*LDA+U* 计算中每个元素类型的全电子波函数的截断半径，单位为 *Bohr*。通常不需要设置该关键词。

### 2.1.62 IN.SOLVENT

格式：*IN.SOLVENT = T / F*

默认值：*IN.SOLVENT = F*

当 *IN.SOLVENT = T* 时，从 ‘*IN.SOLVENT*’ 文件中读取有关隐式溶剂模型的参数，详情请查看 2.4.8。

当计算液体溶剂中溶质分子的能量时，例如在电化学研究中，有两种可能的方法。一种是使用显式溶剂分子（例如水分子）并进行分子动力学模拟，另一种是使用隐式溶剂模型。隐式溶剂模型以连续介质表示溶剂的影响，主要包括其对静电极化的影响。与显式溶剂分子和分子动力学相比，隐式溶剂模型要快得多。我们沿用了自洽连续溶剂化 (*self-consistent continuum solvation, SCCS*) 模型的工作 [25]，以及参考文献 [26] 中的类型形式。在量子化学中，这也被称为：可极化连续介质模型 (*polarizable continuum model, PCM*)。我们还对自由离子（盐，或在低/高 *pH* 值环境下的 *H+*，*OH-*）的影响实现了线性泊松-玻尔兹曼屏蔽 (*linearized Poisson-Boltzmann screening*) [27]。这些模型

使用了连续介质和空间变化的介电常数  $\epsilon(r)$  来表示溶剂效应, 主要考虑的是极化效应。其中有三个能量项: 极化溶剂化能, 空腔能 (*cavity energy*) (表面张力, 或者也可以认为是表面范德华能), 和体积能 (压力能, *PV*)。如果用泊松-玻尔兹曼方程来描述离子屏蔽, 则有另一些描述静电势内的离子能量。当使用泊松-玻尔兹曼方程时, 绝对电势零点被定义在远处 (绝对电势位置没有模糊性)。这也允许我们定义电极的绝对电势 (例如, 标准氢电极, 即 *SHE*, 在水中的电势为  $-4.42$  eV)。在这种情况下, 我们能使用固定电势法 (固定费米能量计算)。这可以在 *etot.input* 中设置  $Fix\_Fermi = T$  来控制。

### 2.1.63 FIX\_FERMI

格式:  $FIX\_FERMI = T / F, E\_Fermi, mix\_Q, drho\_pulay$

默认值:  $FIX\_FERMI = F$

当  $FIX\_FERMI = F$  时, 不进行固定费米能 (固定电极电势) 计算, 总电子数固定不变。

当  $FIX\_FERMI = T$  时, 进行固定费米能 (固定电极电势) 计算。电子总数将在计算中自动调整, 关键词 *NUM\_ELECTRON* 仅作为初始电子数使用。

***E\_Fermi***: 绝对费米能量, 即绝对电极电势, 单位为 eV。此时, 远处的电势被定义为零电势。

***mix\_Q***: 电荷混合系数, 默认为 0.1。数值越小, 计算越稳定, 速度越慢。

***drho\_pulay***: 自洽迭代过程中, 当电荷密度的变化小于 *drho\_pulay* 时, 开启 *Pulay mixing*, 默认为 0.06。

如果遇到自洽收敛困难, 可能需要减小 *mix\_Q* 和 *drho\_pulay*, 并增加费米-狄拉克分布函数的展宽 (*FERMIDE*), 如 0.25 eV。

**注意:** 当  $FIX\_FERMI = T$  时, 需要同时设置  $IN.SOLVENT = T$ , 且在 '*IN.SOLVENT*' 文件中设置  $POISSON\_BOLTZMANN = T$ , 从而在考虑泊松-玻尔兹曼屏蔽的情况下进行电化学巨正则系综计算。

### 2.1.64 PULAY\_MIX\_OPT

格式:  $PULAY\_MIX\_OPT = MAX\_PULAY\_LENGTH, IFLAG\_PULAY\_WRAP, IFLAG\_OUTPUT\_PULAY, WEIGHT\_Q0\_PULAY, PENALTY\_AA\_PULAY$

**默认值:**  $PULAY\_MIX\_OPT = 30, 1, 0, 1.0, 0.0$

控制 *Pulay mixing* 方法的参数设置。将使用上一步的电荷密度来预处理下一次 *SCF* 迭代的输入电荷密度。该参数提供了一些选项以调整 *Pulay* 混合方法。

**MAX\_PULAY\_LENGTH:** 最大混合长度。*Pulay mixing* 使用之前的电荷密度来预处理下一次 *SCF* 迭代的输入电荷密度。

**IFLAG\_PULAY\_WRAP:** 表示当总 *Pulay mixing* 步大于 *MAX\_PULAY\_WRAP* 时, 是否重新开始 *Pulay mixing*。如果 *IFLAG\_PULAY\_WRAP* = 0, 则丢弃之前的所有数据, 并将总混合步数归 0。

**IFLAG\_OUTPUT\_PULAY:** 设置为 1, 则输出 *Pulay mixing* 信息。默认为 0。

**WEIGHT\_Q0\_PULAY:**  $G=0$  时电荷密度 (在 *G-space*) 的 *Pulay mixing* 权重。默认为 1.0。

**PENALTY\_AA\_PULAY:** 之前数据在混合时的惩戒系数。

对于异质结和具有真空层的低维体系, 推荐设置:  $PULAY\_MIX\_OPT = 10, 0, 0, 1.0, 0.0$

当  $FIX\_FERMI = T$  时, 推荐设置:

$PULAY\_MIX\_OPT = 100, 1, 1, 0.0001, 1.0$

### 2.1.65 OUT.SOLVENT\_CHARGE

**格式:**  $OUT.SOLVENT\_CHARGE = T / F$

**默认值:**  $OUT.SOLVENT\_CHARGE = F$

当  $OUT.SOLVENT\_CHARGE = T$  且  $IN.SOLVENT = T$  时, 输出  $OUT.RHO\_4DIELECTRIC$ 、 $OUT.RHO\_POLARIZE$ 、 $OUT.V\_POLARIZE$ 、 $OUT.RHOP\_VHION$  文件, 详情请查看 3.8。

如果  $OUT.SOLVENT\_CHARGE=T$ , 将输出几个文件 (与  $OUT.RHO$  格式相同):  $OUT.RHO\_4DIELECTRIC$  (用于生成介电函数的  $\rho_e$ 。可以使用  $IN.SOLVENT$  中描述的  $RHOMAX\_DIELECTRIC$  和  $RHOMIN\_DIELECTRIC$  值绘制等值面图, 以查看介电常数的 *turn-in/off surfaces*);  $OUT.RHO\_POLARIZE$  (溶剂诱导极化电荷);  $OUT.V\_POLARIZE$  (由极化电荷产生的极化电势  $OUT.RHO\_POLARIZE$ );  $OUT.RHOP\_VHION$  (极化电荷乘以溶质分子的静电势。这个密度的积分就是极化能量。可以利用这一点来了解极化能量的来源)。

### 2.1.66 OUT.WG

**格式:**  $OUT.WG = T / F$

默认值:

$OUT.WG = T$  当  $JOB = SCF / NONSCF / RELAX / MD / TDDFT /$   
 $NAMD / NEB / DIMER$  时

$OUT.WG = F$  其他

如果设置  $OUT.WG = T$  且  $SPIN = 1 / 22 / 222$ , 计算结束后将输出  $G$ -space 波函数到 ‘ $OUT.WG$ ’ 文件中;

如果设置  $OUT.WG = T$  且  $SPIN = 2$ , 计算结束后将输出  $G$ -space 波函数的自旋向上和自旋向下分量分别到 ‘ $OUT.WG$ ’ 和 ‘ $OUT.WG_2$ ’ 文件中;

如果设置  $OUT.WG = F$ , 不输出波函数文件。

### 2.1.67 OUT.RHO

格式:  $OUT.RHO = T / F$

默认值:

$OUT.RHO = T$  当  $JOB = SCF / RELAX / MD / TDDFT / NAMD / NEB$   
 $/ DIMER$  时

$OUT.RHO = F$  其他

如果设置  $OUT.RHO = T$  且  $SPIN = 1 / 22$ , 计算结束后将输出总电荷密度到 ‘ $OUT.RHO$ ’ 文件中;

如果设置  $OUT.RHO = T$  且  $SPIN = 2$ , 计算结束后将输出总电荷密度的自旋向上和自旋向下分量分别到 ‘ $OUT.RHO$ ’ 和 ‘ $OUT.RHO_2$ ’ 文件中;

如果设置  $OUT.RHO = T$  且  $SPIN = 222$ , 计算结束后将输出总电荷密度到 ‘ $OUT.RHO$ ’ 文件中, 输出  $2 \times 2$  复数自旋矩阵密度到 ‘ $OUT.RHO\_SOM$ ’ 文件中;

如果设置  $OUT.RHO = F$ , 不输出电荷密度文件。

### 2.1.68 OUT.VR

格式:  $OUT.VR = T / F$

默认值:

$OUT.VR = T$  当  $JOB = SCF / RELAX / MD / TDDFT / NAMD / NEB /$   
 $DIMER / POTENTIAL$  时

$OUT.VR = F$  其他

如果设置  $OUT.VR = T$  且  $SPIN = 1 / 22$ , 计算结束后将输出总电势到 ‘ $OUT.VR$ ’ 文件中;

如果设置  $OUT.VR = T$  且  $SPIN = 2$ , 计算结束后将输出总电势的自旋向上和自旋向下分量分别到 ‘ $OUT.VR$ ’ 和 ‘ $OUT.VR\_2$ ’ 文件中;

如果设置  $OUT.VR = T$  且  $SPIN = 222$ , 计算结束后将输出总电势到 ‘ $OUT.VR$ ’ 文件中, 输出  $2 \times 2$  复数自旋矩阵势到 ‘ $OUT.VR\_SOM$ ’ 文件中; 实数上下对角势到 ‘ $OUT.VR\_DELTA$ ’ 文件中;

如果设置  $OUT.VR = F$ , 不输出电势文件。

### 2.1.69 OUT.REAL.RHOWF\_SP

格式:  $OUT.REAL.RHOWF\_SP = IFLAG, KPT1, KPT2, ISPIN1, ISPIN2, IW1, IW2, E1, E2$   $IFLAG = 0 / 1 / 11 / 12 / 2 / 21 / 22$

默认值:  $OUT.REAL.RHOWF\_SP = 0$

输出部分电荷密度 (或部分波函数) 到 “ $OUT.REAL.RHOWF\_SP$ ” 文件中, 输出轨道范围通过  $k$  点范围  $[KPT1, KPT2]$ 、自旋范围  $[ISPIN1, ISPIN2]$ 、能带范围  $[IW1, IW2]$ 、本征能量范围  $[E1, E2]$  控制。如果  $[E1, E2]$  存在, 则不会使用  $[IW1, IW2]$ 。  $E1, E2$  的单位为  $eV$ 。

**$IFLAG=0$** : 不输出部分电荷密度 (或部分波函数)。

**$IFLAG = 1/11/12$** : 在计算结束时, 输出部分电荷密度 (或部分波函数)。

1.  **$IFLAG=1$** , 输出电荷密度;
2.  **$IFLAG=11$** , 输出波函数, 不包含相位  $e^{-ikr}$ ;
3.  **$IFLAG=12$** , 输出波函数, 包含相位  $e^{-ikr}$ 。

**$IFLAG = 2/21/22$** : 不做计算, 直接输出密度或波函数, 此时需要设置  $IN.RHO = T$  或  $IN.WG = T$ 。

1.  **$IFLAG=2$** : 输出电荷密度;
2.  **$IFLAG=21$** : 输出波函数, 不包含相位  $e^{-ikr}$ ;
3.  **$IFLAG=22$** : 输出波函数, 包含相位  $e^{-ikr}$ 。

### 2.1.70 OUT.FORCE

格式:  $OUT.FORCE = T / F$

默认值:  $OUT.FORCE = T$  当  $JOB = RELAX / MD / NAMD / NEB / DIMER$  时

$OUT.FORCE = F$  其他

如果  $OUT.FORCE = T$ , 计算原子受力并输出到 ‘OUT.FORCE’ 文件中, 单位为  $eV/\text{\AA}$ 。

如果  $OUT.FORCE = F$ , 不计算力和输出文件。

### 2.1.71 OUT.STRESS

格式:  $OUT.STRESS = T / F$

默认值:

$OUT.STRESS = T$  当  $JOB = RELAX$  时

$OUT.STRESS = F$  其他

如果  $OUT.STRESS = T$ , 计算应力张量并输出到 ‘OUT.STRESS’ 文件中:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial E_{tot}}{\partial \epsilon_{ij}}$$

$\epsilon_{ij}$  为应变,  $\sigma_{ij}$  单位为  $eV$ 。

压强定义为:

$$P = -\frac{1}{3\Omega}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$$

单位为  $GPa$ 。

### 2.1.72 OUT.VATOM

格式:  $OUT.VATOM = T / F$

默认值:  $OUT.VATOM = F$

如果  $OUT.VATOM = T$ , 计算原子中心势 (原子电荷密度对总电势的点积的平均值) 并输出到 ‘OUT.VATOM’ 文件中, 单位为  $eV$ 。

可用于计算能带带阶 (*band alignment*) 等, 详情请参考 [module 3](#)。

### 2.1.73 OUT.TDDFT

格式:  $OUT.TDDFT = T_1, T_2, n_1, T_3, n_2$

默认值:  $OUT.TDDFT = F F 1.0 F 1.0$

当且仅当  $JOB = TDDFT$  时，控制是否输出计算过程中的本征能量、波函数等信息，以及输出间隔。这些输出可用于  $JOB = TDDFT$  的续算。

$T1 = T$	每间隔 $n1 fs$ ，输出一次本征能量、占据数 $occ(i)$ 到 ‘OUT.TDDFT1’ 文件中。
$T2 = T$	每间隔 $n1 fs$ ，输出一次 $C_{ij}$ 到 ‘OUT.TDDFT1’ 文件中。
$T3 = T$	每间隔 $n2 fs$ ，输出一次波函数和电荷密度到计算目录下的 ‘TDDOS’ 文件夹中，另外输出 ‘OUT.TDDFT’ 文件以用于 $JOB = TDDFT$ 的续算。非常占用硬盘空间，请使用较大的 $n2$ 。

### 2.1.74 TDDFT\_SPACE

**格式：**  $TDDFT\_SPACE = itype\_space, N, a(1), \dots, a(N)$  ( $itype\_space = 0 / 1 / 2 / 3 / -1$ )

**默认值：**  $TDDFT\_SPACE = 0$

当且仅当  $JOB = TDDFT$  时，控制所加外部势场的实空间函数形式  $Vext\_tddft(r)$ 。

$itype\_space = 0$	无外部势场输入。
$itype\_space = 1$	从 ‘IN.VEXT_TDDFT’ 文件中读取外加势场，格式与 ‘IN.VEXT’ 文件相同。
$itype\_space = 2N = 8$	$Vext\_tddft(r) = (x - a(1))a(4) + (x - a(1))^2a(5) + (y - a(2))a(6) + (y - a(2))^2a(7) + (z - a(3))a(8) + (z - a(3))^2a(9)$ ，其中 $a(1), a(2), a(3)$ 为分数坐标， $a(4)-a(8)$ 单位为 Hartree/Bohr。输出外加势场到 ‘OUT.VEXT_TDDFT’ 文件中。
$itype\_space = 3N = 5$	$Vext\_tddft(r) = a(4)e^{-[(x-a(1))^2+(y-a(2))^2+(z-a(3))^2]/a(5)^2}$ ，其中 $a(1), a(2), a(3)$ 为分数坐标， $a(4)$ 单位为 Hartree， $a(5)$ 单位为 Bohr。输出外加势场到 ‘OUT.VEXT_TDDFT’ 文件中。
$itype\_space = -1$	不使用实空间形式，而是使用 G-space 形式，此时需要设置 IN.A_FIELD。

### 2.1.75 TDDFT\_TIME

**格式：**  $TDDFT\_TIME = itype\_time, N, b(1), \dots, b(N)$  ( $itype\_time = 0 / 1 / 2$ )

**默认值:**  $TDDFT\_TIME = 0$

当且仅当  $JOB = TDDFT$  时, 控制所加外部势场的时间函数  $fTDDFT(i)$ 。

$itype\_time = 0$	$ftddft(t) = 1.0$
$itype\_time = 1$	从 'IN.TDDFT_TIME' 文件读入 $ftddft(i)$ 。
$itype\_time = 2$	$ftddft(t) = b(1)e^{-(t-b(2))^2/b(3)^2} \sin(b(4)t+b(5))$ 。其中 $b(2), b(3)$ 的单位为 $fs$ ; $b(4)$ 的单位为 $rad/fs$ , $b(5)$ 的单位为 $rad$ ; $b(1)$ 没有单位。输出 $ftddft(i)$ 到 'OUT.TDDFT_TIME' 文件中。
$itype\_time = 22$	$ftddft(t) = \int_0^t [b(1)e^{-(t-b(2))^2/b(3)^2} \sin(b(4)t + b(5))] dt$ 。其中 $b(2), b(3)$ 的单位为 $fs$ ; $b(4)$ 的单位为 $rad/fs$ , $b(5)$ 的单位为 $rad$ ; $b(1)$ 没有单位。输出 $ftddft(i)$ 到 'OUT.TDDFT_TIME' 文件中。

$IN.TDDFT\_TIME$  文件的格式如下:

$0$	$ftddft(0)$
$1$	$ftddft(1)$
...	
$N$	$ftddft(N)$

对于  $TDDFT$  哈密顿量, 我们有:

$itype\_space$	
$\neq -1$	$H(t) = H_0 + Vext\_tddft(r)ftddft(t)$
$-1$	$H(t) = -1/2(\nabla_x + iA_x * ftddft(t))^2 - 1/2(\nabla_y + iA_y * ftddft(t))^2 - 1/2(\nabla_z + iA_z * ftddft(t))^2$

### 2.1.76 TDDFT\_BOLTZMANN

**格式:**  $TDDFT\_BOLTZMANN = flag\_b, flag\_scale, temp, tau$

$TDDFT\_BOLTZMANN = flag\_b, flag\_scale, temp, tau, istep\_start$

$TDDFT\_BOLTZMANN = flag\_b, flag\_scale, temp, tau, istep\_start, nstep\_CG$

**默认值:**  $TDDFT\_BOLTZMANN = 0$

当且仅当  $JOB = TDDFT$  时, 控制是否引入玻尔兹曼系数, 以保持两个绝热态  $\phi_{i1}(t)$  和  $\phi_{i2}(t)$  之间的正确的细致平衡。在 *Ehrenfest* 动力学中, 电子系统由于缺乏细致

平衡而过热 (*over heated*) (这意味着从低能绝热态  $\phi_{i1}(t)$  (本征能量为  $E_{i1}(t)$ ) 跃迁到高能绝热态  $\phi_{i2}(t)$  (本征能量为  $E_{i2}(t)$ ) 比从  $\phi_{i2}(t)$  跃迁到  $\phi_{i1}(t)$  要小一个系数  $\exp(-(E_{i2} - E_{i1})/kT)$ )。这种向上跃迁的现象可以通过添加这个玻尔兹曼系数来解决。为了获得适当的热电子冷却 (*cooling*), 添加这个玻尔兹曼系数至关重要。然而, 添加该系数时, 必须根据特殊算法考虑退相干时间  $\tau$ , 否则冷却速度将过快 (例如, 在弱耦合机制中, 将不满足过渡态和声子模之间的能量守恒)。PWmat 实现了一种特殊的算法, 以适当考虑  $\tau$ 。在某种程度上, 类似于 Tully 的面跳跃 (*surface hopping*) 算法, 但没有动力学的随机特征。与 Tully 的算法相比, Ehrenfest 有更正确的退相干行为。与波函数坍缩行为相比, 它可以实现对  $\tau$  更恰当的处理。然而, 这是对核运动轨迹的平均场处理。与随机势能面跳跃或波函数坍缩处理不同, 目前的平均场处理不提供轨迹的 *branching* (因此, 如果你想计算不同化学反应的概率等, 可能不是很好)。玻尔兹曼系数不是应用于每个单独的电子态  $\psi_j(t)$  (及其坍缩), 相反, 它是应用于绝热态  $\phi_i(t)$  的占据 (对所有  $\{\psi_j(t)\}$  集合), 因此, 它在  $\psi_j(t)$  集合中具有单元旋转不变的特性 (*property of unitary rotational invariance*)。

**flag\_b:** 表示是否使用玻尔兹曼系数: 0 表示没有玻尔兹曼系数 (*Ehrenfest dynamics*); 1 表示有玻尔兹曼系数。注意, 必须根据物理模型来决定是否使用这个玻尔兹曼系数。例如, 如果动力学不涉及声子, 而且时间很短 (例如, 使用 *rt-TDDFT* 模拟光吸收), 那么此时不需要考虑玻尔兹曼系数。有一点需要注意: 对于长时间的 *rt-TDDFT* 模拟, 使用玻尔兹曼系数可以使模拟更加稳定, 因为所有的 *states* 都朝着平衡状态变化。

**flag\_scale:** 表示用什么方法来衡量动能。当使用玻尔兹曼系数时, 如果不重新调整核的速度 (*rescaling of the velocity of the nuclei*), 总能将无法守恒 (通常, 由于热电子冷却, 总能会减少)。对于这个问题, 有不同的方法可以处理。

**flag\_scale=0:** 表示不对动能进行缩放 (*scaling*), 结果是总能随时间变化减少。

**flag\_scale=1:** 表示所有核的速度将以一个统一的比例系数重新调整, 因此总能将是一个常数 (因此失去的电子的能量转移到声子运动中)。例如, 这对于孤立分子是实用的。在这种情况下, 如果有一个初始的热电子, 体系的温度将可能随着时间的推移而增加。注意, 玻尔兹曼系数  $\exp(-(E_{i2} - E_{i1})/kT)$  动态地取决于这个温度  $T(t)$ 。

**flag\_scale=2:** 表示所有核的速度将被缩放以保持温度 (总动能) 为常数, 由 *temp* 指定。在这种情况下, *MD\_DETAIL* 中的温度将不使用, 而是使用这里指定的 *temp*。如果所研究的体系被置入一个始终保持恒温的“热浴”中, 这可能是一个很好的近似。

**flag\_scale=3:** 与 *flag\_scale = 1* 相似, 动能实时调整以保持总能量的守恒。然而, 所有原子的速度不是通过一个常数系数进行统一缩放, 此时的电子-声子耦合常数被用来指定特定原子的力, 然后将其添加到当前的速度上以保持总能。这是一个针对不同

声子自由度添加附加动能的更严格地处理。更具体地说,让我们使用  $TCD(i1,i2)$  来表示引入玻尔兹曼系数对密度矩阵的修改,这种修改表示了绝热态  $i1$  和  $i2$  之间的电荷转移(它保持了绝热态  $i1$  和  $i2$  之间的 *detailed balance*,但也违反了能量守恒的定理)。我们还定义  $D(i1,i2) = \sum_j C^*(i1,j)C(i2,j)o(j)$ , 其中  $C(i,j)$  是电子波函数  $\psi_j(t)$  在绝热态  $\phi_i(t)$  上的膨胀系数 (*expansion coefficient*), 即,  $\psi_j(t) = \sum_i C(i,j)\phi_i(t)$ ,  $o(j)$  是电子态  $\psi_j(t)$  的占据 (不随时间改变)。那么绝热态  $\phi_{i1}(t)$  和  $\phi_{i2}(t)$  之间由于  $TCD(i1,i2)$  引入的附加原子力将表示为:  $F(R) = \sum_{i1,i2} TCD(i1,i2)D(i1,i2)/abs(D(i1,i2) < \phi_{i1} | \partial H / \partial R | \phi_{i2} >$ , 其中  $R$  是核的配位 (*coordination*)。然后, 为了保持总能, 我们采用:  $V(R) = V(R) + xF(R)/m(R)$ , 其中  $m(R)$  是核的质量,  $x$  取满足总能量守恒的最小值。PWmat 将在以下行中输出  $x$ : “TDDFT, boltzmann, kin: istep, x, dE, a\*x\*\*2+b\*x+c=0”, 其中  $dE(eV)$  是由于玻尔兹曼系数造成的能量下降。 $a*x**2+b*x+c=0$  是用来求解  $x$  的方程式。

**temp**: 当  $flag\_scale = 2$  时固定温度。注意, MD\_DETAIL 关键词中的  $temp1$ ,  $temp2$  不会被用于 *rt-TDDFT* 模拟 (除了  $temp1$  是用于设置体系的初始速度)。我们提供该  $temp$  参数, 是为了区分设置初始速度的  $temp1$  和引入玻尔兹曼系数要使用的温度。

**tau**: 所有绝热态之间跃迁的退相干时间 (单位为 *fs*)。如果设置  $tau=-1$  (负值), 则需要提供一个 IN.BOLTZMANN\_TAU 文件, 其中指定了不同态对应的  $tau$  值, 如下所述: IN.BOLTZMANN\_TAU: 当  $tau < 0$  时的  $tau$  值输入文件。为了保证 TDDFT 模拟的稳定性, 建议设置:

$tau(m_1), tau(m_1+1), tau(m_1+2), \dots, tau(m_2)$ 。

上述一行中应该有  $m_2 - m_1 + 1$  个数, 其中  $m_1$  和  $m_2$  是 TDDFT\_DETAIL 行中指定的第一个和最后一个绝热态的索引 (*index*)。注意, 所有的数字都是以 *fs* 为单位。还要注意, 对于绝热态  $i1$  和  $i2$  之间的跃迁, 这个  $tau(i1,i2)$  实际上等于  $\sqrt{tau(i1) * tau(i2)}$ 。建议对绝热态窗口  $[m_1, m_2]$  中的几个最高能级的绝热态使用非常小的  $tau$ 。例如, 对于接近  $m_2$  的最后几个  $tau$ , 使用  $0.0001fs$ 。这将确保这些绝热态不会有大的振幅  $C(i,j)$ , 有助于 TDDFT 算法的收敛。

实际上有更严格的公式根据它们的含时本征能量来计算  $tau(i1,i2)$ :

$$\tau_{i,j} = 2kT [ < |\partial \epsilon_i(t) / \partial t - \partial \epsilon_j(t) / \partial t|^2 >_{ave} ]^{-1/2}$$

其中  $\epsilon_i(t)$  是绝热态  $\phi_i(t)$  的本征能量,  $< >_{ave}$  表示时间平均值。然而, 在我们的模拟中, 我们没有计算这个  $\tau_{i,j}$ , 虽然可以用上述公式来估计一对特定绝热态之间的退相干时间。

**istep\_start (可选)**: 这是一个可选项, 表示从哪个 TDDFT MD 步开始使用玻尔兹曼方法。如果不输入, 默认值为 1。我们可以使用这个参数来延迟玻尔兹曼方法的使用,

以使算法更加稳定,或出于其他目的。这样做的原因是, *TDDFT* 步本身在前 1 或 2 步可能不收敛。如果 *SCF TDDFT* 不收敛,可能会出现不同本征态之间的大的 *rotations*, 那么就会引入大的玻尔兹曼修正,而这是错误的,会使算法不稳定。在这种情况下,可以设置 *istep\_start=3* 或 *5*, 以使算法更加稳定。当然,也可以根据自己的需求研究不同的物理过程。

***nstep\_CG* (可选):** 这是一个可选项,用于控制内部共轭梯度线性求解器 (*internal conjugate gradient linear solver*) 的步数。注意,要输入这个参数,必须在 *nstep\_CG* 之前有一个 *istep\_start* 参数。*nstep\_CG* 是默认值为 *1000*。但是,对于大体系,线性方程的求解会大大降低计算速度。此时可以尝试设置 *nstep\_CG=500* 或 *250* 来加快这一步的速度。

### 2.1.77 NUM\_DOS\_GRID

格式: *NUM\_DOS\_GRID = value*

默认值: *NUM\_DOS\_GRID = 4000*

计算态密度时的能量点数,默认为 *4000*。能量在窗口  $[E_{min}, E_{max}]$  内,  $E_{min}, E_{max}$  由最小和最大的本征能量决定。

### 2.1.78 DOS\_GAUSSIAN\_BROADENING

格式: *DOS\_GAUSSIAN\_BROADENING = value*

默认值: *DOS\_GAUSSIAN\_BROADENING = 0.05*

计算态密度时使用的高斯展宽,单位是 *eV*。

### 2.1.79 E\_ERROR

格式: *E\_ERROR = value*

默认值: *E\_ERROR = 2.7211E-6\*(电子总数)*

自洽迭代中总能的收敛标准,单位为 *eV*。

**注意:** 总能可能偶然地达到收敛标准,为了避免这种情况,可以提高收敛标准,即减小 *E\_ERROR*, 如 *1E-8 eV*。

### 2.1.80 RHO\_ERROR

格式: *RHO\_ERROR = value*

**默认值:**  $RHO\_ERROR = 0.5E-4$

自洽迭代中电荷密度的收敛标准。如果在一个 *SCF* 步中输入和输出电荷密度的相对误差小于  $RHO\_ERROR$ , 则停止自洽迭代。

### 2.1.81 WG\_ERROR

**格式:**  $WG\_ERROR = value$

**默认值:**  $WG\_ERROR = 1.0E-4$

波函数共轭梯度 (*CG*) 迭代中波函数 (*Hartree*) 的收敛标准, 同时控制  $JOB = NONSCF$  时的收敛标准。

**注意:**  $WG\_ERROR$  用于停止 *CG* 迭代 (在一个电子步内), 而不是一个自洽迭代 (离子步)。

### 2.1.82 RHO\_RELATIVE\_ERROR

$RHO\_RELATIVE\_ERROR = value$

**默认值:**  $RHO\_RELATIVE\_ERROR = 0$

波函数共轭梯度 (*CG*) 迭代中电荷密度的收敛标准。

**注意:**  $RHO\_RELATIVE\_ERROR$  用于停止 *CG* 迭代 (在一个电子步内), 而不是一个自洽迭代 (离子步)。

### 2.1.83 FORCE\_RELATIVE\_ERROR

**格式:**  $FORCE\_RELATIVE\_ERROR = value$

**默认值:**

$FORCE\_RELATIVE\_ERROR = 0.003$  当  $JOB = RELAX$  时

$FORCE\_RELATIVE\_ERROR = 0.02$  当  $JOB = MD$  时

控制 *MD* 和 *RELAX* 过程中 *SCF* 迭代停止的变量。这是用于估计由于 *SCF* 迭代的电荷密度误差而产生的原子力误差。估计的力误差应小于前面 *MD* 或 *RELAX* 步的力乘以  $FORCE\_RELATIVE\_ERROR$ , 以便停止 *SCF* 迭代。这个值越小, 自洽就越精确。 $JOB=RELAX$  时的默认值为  $0.003$ ;  $JOB=MD$  时的默认值为  $0.02$ 。

### 2.1.84 SYS\_TYPE

**格式:**  $SYS\_TYPE = 1 / 2$

**默认值:**  $SYS\_TYPE = 1$

如果  $sys\_type = 1$ , 设置 *Fermi-Dirac* 函数中的  $kT$  项为  $0.025$  eV, 常用于半导体或绝缘体计算。

如果  $sys\_type = 2$ , 设置 *Fermi-Dirac* 函数中的  $kT$  为  $0.2$  eV, 常用于金属性体系计算。

优先级低于关键词 *FERMIDE*、*SCF\_ITER0\_1/2/3...*。直接设置  $kT$  可使用关键词 *FERMIDE*。计算过程中使用不同  $kT$  可使用关键词 *SCF\_ITER0\_1/2/3...*

### 2.1.85 FERMIDE

**格式:**  $FERMIDE = value$

**默认值:**  $FERMIDE = 0.025$

设置 *Fermi-Dirac* 函数中的等效能量  $kT$  项的数值, 单位为 eV, 优先级低于关键词 *SCF\_ITER0\_1/2/3...*。

### 2.1.86 SCF\_ITER0\_1/2/3...

**格式:**

$SCF\_ITER0\_1 = NITER0\_1, NLINE0, IMTH, ICMIX, dE, Fermi-Dirac$

$SCF\_ITER0\_2 = NITER0\_2, NLINE0, IMTH, ICMIX, dE, Fermi-Dirac$

...

**默认值:**

$SCF\_ITER0\_1 = 6\ 4\ 3\ 0.0\ 0.025\ 1$

$SCF\_ITER0\_2 = 94\ 4\ 3\ 1.0\ 0.025\ 1$

第一个自洽迭代 (离子步) 的电子自洽方法设置。

***NITER0*:** 最大迭代步数 (电子步)。

$$NITER0 = NITER0\_1 + NITER0\_2 + NITER0\_3 + \dots \quad (2.2)$$

自洽迭代的结束由四个参数控制: *NITER0*, *E\_ERROR*, *RHO\_ERROR*, *FORCE\_RELATIVE\_ERROR*。如果自洽迭代一直未达到收敛标准, 计算将在达到 *NITER0* 步 *SCF* 时退出迭代过程。

**NLINE0**: 共轭梯度迭代的最大步数 (在一个电子步内)。共轭梯度迭代的结束由三个参数控制: **NLINE0**, **WG\_ERROR**, **RHO\_RELATIVE\_ERROR**。如果共轭梯度迭代一直未达到收敛标准, 将在达到 **NLINE0** 步时结束 **CG** 迭代。

**IMTH**: 当 **IMTH=1** 时, 使用 *band-by-band CG* 算法。除非在某些特殊情况下, 否则不应该使用它; 当 **IMTH=2** 时, 使用 *DIIS* 算法, 可能有稳定性问题, 仅用于波函数在某种程度上已经收敛的电子步中; 当 **IMTH=3** 时, 使用 *All band CG* 算法。

**ICMIX**: 当 **ICMIX=0** 时, 没有电荷密度的混合和更新, 即非自洽 (*NONSCF*) 步。当 **ICMIX>0** 时, 进行电荷密度的混合及更新。可以指定如 **ICMIX=1.05** 这样的参数, 作为 *Kerker mixing* 的参数, 有时这可以显著提高收敛速度。对于大多数情况, **ICMIX=1.00** 就足够了。

**dE**: *Fermi-Dirac* 函数的  $kT$  等效能量 (单位  $eV$ ), 根据其本征能量  $\varepsilon_i$  来计算本征波函数的电子占据。默认值为  $0.025eV$ 。对于半导体, 特别是缺陷的计算, 应该使用  $0.025eV$ 。然而, 对于在费米面附近有许多态的金属体系, 可以选择一个更大的值, 例如  $0.1eV$ , 甚至  $0.2eV$ 。

**Fermi-Dirac**: 等效于 *Fermi-Dirac* 函数的不同公式, 为了使用  $\varepsilon_i$  和  $dE$  计算波函数电子占据。这些公式是: *0*, 不使用公式, 而是从 '*IN.OCC*' 中读取占据数; *1*, 费米-狄拉克 (*Fermi-Dirac*); *2*, 高斯 (*Gaussian*); *3/4/5*, 高斯与其他前置因子多项式 (*Gaussian with other prefactor polynomials*)。对于金属体系, 推荐选择 *2,3,4*, 并设置较大的  $dE$  值。

### 2.1.87 SCF\_ITER1\_1/2/3...

格式:

**SCF\_ITER1\_1 = NITER1\_1, NLINE1, IMTH, ICMIX, dE, Fermi-Dirac**

**SCF\_ITER1\_2 = NITER1\_2, NLINE1, IMTH, ICMIX, dE, Fermi-Dirac**

**SCF\_ITER1\_3 = NITER1\_3, NLINE1, IMTH, ICMIX, dE, Fermi-Dirac**

...

默认值: **SCF\_ITER1\_1 = 40 4 3 1.0 0.025 1**

当 **JOB = RELAX / MD / TDDFT / NAMD / NEB / DIMER** 时, 除第一个自洽迭代 (离子步) 之外, 其余离子步的电子自洽方法设置。所有参数与 **SCF\_ITER0\_1/2/3...** 中的含义相同。通常情况下, **ICMIX** 总是取 *1*。

### 2.1.88 MIN\_SCF\_ITER

格式:  $MIN\_SCF\_ITER = value$

默认值:  $MIN\_SCF\_ITER = 1$

指定每个离子步中的最小电子步数, 通常不需要修改。当关键词  $JOB = RELAX/MD$  时, 为了加速优化 (减少优化步数) 或得到更可靠的分子动力学结果, 可以调整该参数为 2 到 8 之间的数值, 从而提高每个自洽迭代的收敛精度。

### 2.1.89 MD\_VV\_SCALE

格式:  $MD\_VV\_SCALE = NSTEP$

默认值:  $MD\_VV\_SCALE = 100$  当  $JOB = MD$  时

当关键词  $MD\_DETAIL$  中的参数  $MD = 1 / 11$  (Verlet 方法) 时, 每隔  $NSTEP$  步重新调整动能以使总能量保持恒定。注意, 当有外部势场或电场存在时, 总能不应该是守恒的, 此时请设置  $MD\_VV\_SCALE$  为一个非常大的数, 这样它就不会被使用。

### 2.1.90 STRESS\_CORR

格式:  $STRESS\_CORR = num\_pw_1, energy_1, num\_pw_2, energy_2$

默认值: 无

我们知道, 平面波函数的数目与晶格的大小有关, 即不同的晶格在相同的截断能上会有不同的平面波数目。当进行晶格优化时, 晶格会发生变化, 相应地, 平面波函数的数目也应该改变。然而, 平面波函数的变化会干扰弛豫的过程。因此, 在  $DFT$  计算中, 我们保持平面波函数的数目不变。为了克服晶格优化中的问题, 我们可以使用应力校正 (*stress correction*) 方法 [23]。

进行应力校正的步骤为: 在进行晶格优化之前, 分别使用不同的截断能做两次  $SCF$  计算。每次计算将给出  $num\_pw$  (见  $REPORT$  中的 “*Weighted average num\_of\_PW for all kpoint*”) 和  $energy$  (见  $REPORT$  中的 “ $E\_tot$ ”), 详情请查看 3.2。然后用这些参数设置  $STRESS\_CORR$ , 并继续进行晶格优化。

**警告: 两个截断能的差值不应该太大, 大约为 1~2Ryd。**

### 2.1.91 SOM\_SPHERE\_RCUT

格式:  $SOM\_SPHERE\_RCUT = value$

默认值:  $SOM\_SPHERE\_RCUT = RCUT$

当  $SPIN = 222$  时, 用于确定每个原子自旋分量的截断半径, 默认等于关键词  $RCUT$  的数值, 单位为  $\text{\AA}$ 。

**注意:** 通常需要自行设置一个合适的值, 一般可为键长的一半。

### 2.1.92 PWSCF\_OUTPUT

格式:  $PWSCF\_OUTPUT = T / F$

默认值:  $PWSCF\_OUTPUT = F$

如果  $PWSCF\_OUTPUT = T$ , 在 'prefix.save' 文件夹中输出兼容开源软件 Quantum Espresso (*pwscf*) 的波函数、电荷密度、电势等文件, 以便于其他后处理。

**此时推荐设置:**

$ECUT2 = 4*ECUT, ECUT2L = ECUT2, N123L = N123$ 。

### 2.1.93 USE\_PWSCF\_INTE\_METHOD

格式:  $USE\_PWSCF\_INTE\_METHOD = T / F$

默认值:  $USE\_PWSCF\_INTE\_METHOD = F$

使用使用 *PWSCF* 方法进行  $1D$  *vloc* 势积分。

$USE\_PWSCF\_INTE\_METHOD=T$ , 使用 *Simpson* 方法和和  $10$  Bohr 半径截断 (*radius cutoff*)。当使用此方法时, *PWmat* 将具有与 *PWSCF* 完全相同的能量结果。

$USE\_PWSCF\_INTE\_METHOD=F$  (默认), 使用平滑半径截断 (较小的截断)。这是原始的 *PWmat* 的积分方法。我们认为它更准确 (尽管结果与 *PWSCF* 略有不同)。

### 2.1.94 NUM\_BLOCKED\_PSI

格式:  $NUM\_BLOCKED\_PSI = T / F$

默认值:  $NUM\_BLOCKED\_PSI = F$

在出现 GPU 内存不足时, 可尝试设置  $NUM\_BLOCKED\_PSI = T$ , 此时波函数将自动分块, 依次放入 GPU 内存中计算, 但会降低计算速度。

**注意:** 当  $ENERGY\_DECOMP = T$  时, 请勿设置  $NUM\_BLOCKED\_PSI = T$ , 否则分解的能量会出现错误。

### 2.1.95 WF\_STORE2DISK

格式:  $WF\_STORE2DISK = 1 / 0$

默认值:  $WF\_STORE2DISK = 0$

在出现 CPU 内存不足时, 特别是在计算多  $K$  点的情况, 可尝试设置  $WF\_STORE2DISK = 1$ , 此时波函数将被写入磁盘, 但会降低计算速度。

### 2.1.96 SCF\_MIX

格式:  $SCF\_MIX = CHARGE / POTENTIAL$

默认值:  $SCF\_MIX = CHARGE$

用于 SCF 迭代的 Pulay 混合方法: 电荷混合法或电势混合法。

**注意:** 当  $SPIN = 222$  时, 不支持使用电势混合法。

### 2.1.97 PULAY\_KERK\_PARAMETERS

该选项包含几个可以调整的参数, 以改善 Pulay 混合和 Kerk 混合中的 SCF 收敛:

$KERK\_AMIN = a\_min$  (默认 0.3)

$KERK\_AMIX = a\_mix$  (默认 0.4)

$KERK\_AMIX\_MAG = a\_mix\_mag$  (默认 1.0)

$KERK\_BMIX = b$  (默认 0.5)

$LDAU\_MIX = ldau\_mix$  (默认 0.7)

$PULAY\_WEIGHT\_SPIN = pulay\_weight\_spin$  (默认 1.0)

$PULAY\_WEIGHT\_NS = pulay\_weight\_ns$  (默认 1.0)

在 Kerk 混合中, 对于一个给定的  $V_{in}$  和  $V_{out}$  对 (来自 Pulay 混合), 我们得到一个新的  $V_{in}$  用于下一次 SCF 迭代 (在  $G$ -space):

$$V_{in}(G) = \frac{0.5aG^2 + c}{0.5G^2 + b} V_{out}(G) + \left(1 - \frac{0.5aG^2 + c}{0.5G^2 + b}\right) V_{in}(G)$$

其中  $c$  取值于输入设置: " $SCF\_ITER0\_2 = 100, 4, 4, 1.0x, 0.025, 2$ ", 这里  $c=x$ 。默认值,  $c=0$ 。因此, 可以通过  $b$  来控制从一个大的  $G$ -space 到小的  $G$ -space 的 transition, 通过  $a$  来控制在大  $G$ -space 的混合率, 而通过  $c$  来控制小的  $G$ -space 的混合率。我们发现, 有些时候使用非零的  $c$  (例如 0.02 或 0.05) 能加速非金属体系的收敛, 有时甚至是金属体系。 $a$  和  $b$  的默认值通常足够好。

注意, 当  $spin=2$  时, 对于 Kerk mixing, 电荷密度分为总电荷和磁电荷。上述混合公式仅适用于总电荷。对于磁电荷, 采用的是一个简易的混合方案, 混合参数为 1 (这意味着输出的磁电荷密度将作为下一次迭代的输入)。现在, 还没有输入参数用于控制这种磁矩混合。

*ldau\_mix* 用于控制 LDA+U 局域轨道  $n$  占据数的简单混合参数。即  $n(\text{new}) = \text{ldau\_mix} * n_{\text{out}} + (1 - \text{ldau\_mix}) * n_{\text{in}}$ , 其中  $n$  是 LDA+U 中的局域轨道占据数矩阵。注意, 这个参数的默认值为 0.7, 但有时可以使用较大的 *ldau\_mix* 来加速收敛, 例如, 甚至 *ldau\_mix*=5。

*pulay\_weight\_spin* 控制在  $SPIN = 2$  计算时使用的 Pulay 混合的权重。在  $SPIN=2$  时, 自旋向上和自旋向下的电荷密度被重新组合成总电荷密度和磁电荷密度 (向上和向下之差)。当我们进行 Pulay 混合时, *pulay\_weight\_spin* 控制我们指定磁密度的权重。Pulay 混合是通过混合之前的输入和输出密度对 (*previous density in and out pair*) 来完成的, 尝试减小由此产生的输入和输出的差异 (*in and out difference*)。当我们判断该差异有多大时, 我们需要对总电荷部分和自旋部分添加一个权重。

*pulay\_weight\_ns* 是 LDA+U 计算时 Pulay 混合的权重系数, 用于处理局域轨道占据矩阵  $n$ , 与电荷密度相对应。

### 2.1.98 OUT.MLMD

格式: *OUT.MLMD* = T / F

默认值: *OUT.MLMD* = F

该参数用于控制在  $JOB = SCF$  期间是否输出 *OUT.MLMD* 文件。*OUT.MLMD* 的格式与 *MOVEMENT* 相同, 包括原子位置信息和原子受力部分。

### 2.1.99 NUM\_MPI\_PER\_GPU

格式: *NUM\_MPI\_PER\_GPU* = N

默认值: *NUM\_MPI\_PER\_GPU* = 1

该参数用于控制一个 GPU 同时绑定多少个线程。

### 2.1.100 OUT.HSEWR

格式: *OUT.HSEWR* = T / F

默认值: *OUT.HSEWR* = T

使用杂化泛函时是否输出 *OUT.HSEWR*\*文件, 主要用于  $JOB = NONSCF$  计算。*OUT.HSEWR*\*文件是所有不可约  $K$  点 (*unreduced kpoints*) 的实空间波函数, 这些文件通常很大, 需要很长时间才能写入磁盘。如果确定不需要这些文件, 可以设置 *OUT.HSEWR*=F。

### 2.1.101 OUT.ELF

格式:  $OUT.ELF = T / F, ELF\_RHO\_TOL$

默认值:  $OUT.ELF = F, 1E-4$

当  $OUT.ELF = T$  时, 计算电子局域函数 (*electron localization function*) 并输出到 ‘*OUT.ELF*’ 文件中, 不会计算电荷密度  $\rho(r) < ELF\_RHO\_TOL$  的位置。详情请参考 [module 56](#)

**注意:** 当  $OUT.ELF = T$  时, 应当设置  $ECUT2 = 4*ECUT$ 。

### 2.1.102 SET\_OUT\_FERMI\_POS

格式:  $SET\_OUT\_FERMI\_POS = T / F, 0 / 1$

默认值:  $SET\_OUT\_FERMI\_POS = F, 0$

该参数用于设置针对绝缘体计算的费米能。如果  $SET\_OUT\_FERMI\_POS = T$ , 在文件 ‘*OUT.FERMI*’ 中输出 VBM 作为费米能级。如果  $SET\_OUT\_FERMI\_POS = F$ , 在文件 ‘*OUT.FERMI*’ 中输出 CBM 作为费米能级。

### 2.1.103 E\_FINITE

格式:  $E\_FINITE = T / F, Ex, Ey, Ez$

默认值:  $E\_FINITE = F, 0, 0, 0$

当  $E\_FINITE = T$  时, 计算对有限电场的自洽响应 [31], 此时需要关闭对称性。 $Ex, Ey, Ez$  的单位为  $eV/\text{\AA}$ 。

在标准输出中, 可以搜索到 ‘*Pel*’, 即电偶极矩, 单位是  $e*\text{\AA}$ 。第一个 ‘*Pel*’ 是场关闭时的结果, 第二个 ‘*Pel*’ 是场开启后的结果。

需要设置  $OUT.FORCE = T$  来计算 Born 有效电荷, 为了准确的受力, 建议使用  $ECUT2 = 4*ECUT$ 。详情请参考 [英文手册](#) 和 [module 65](#)。

### 2.1.104 NUM\_ELECTRON\_SPIN

格式:  $NUM\_ELECTRON\_SPIN = NUM\_UP, NUM\_DN$

默认值: 无

如果明确设置了  $NUM\_ELECTRON\_SPIN$ , 将固定自旋向上和自旋向下的电子数分别为  $NUM\_UP$  和  $NUM\_DN$ 。

### 2.1.105 SYMM\_PREC

格式:  $SYMM\_PREC = value$

默认值:  $SYMM\_PREC = 1E-5$

在计算对称性时, 笛卡尔坐标中的距离容忍长度 (*distance tolerance*), 单位为  $\text{\AA}$ 。

### 2.1.106 USE\_DFTB

*PWMMAT*通过链接开源软件 *DFTBPLUS*(遵循 *LGPL* 协议) 功能模块, 为 *PWMMAT* 用户提供方便快捷的半经验紧束缚 *DFTB* 计算能力;

特点:

- 支持周期性结构的结构优化和 *MD* 计算
- 支持 *PWMMAT* 前后处理格式和简化的参数接口
- 支持在 *GPU* 上进行密度矩阵构建和对角化矩阵的求解

计算前需要准备 体系参数文件 *SKF*, 结构文件 *atom.config* 和控制输入文件 *etot.input*

- *etot.input* ( control file)
- *atom.config* (structure file)
- *X-X.skf/X-Y.skf* ( *SKF* file)

运行时, 会在当前目录下生成中间临时文件 *dftb+*文件 “*dftb\_in.hsd\_pwmat*“, *dftb+*会读取该生成文件进行计算, 轨迹受力能量等信息会保存在 *MOVEMENT* 文件中。

#### *etot.input* 内的改变

以 *LiSi* 体系跑一个 *BOMD* 来说明输入文件。

```
1  1          # 第一行的参数在 dftb 模式下是失效的, 请忽略这行
USE_DFTB = T  # use dftb method
JOB =MD      # md 模拟
MD_DETAIL = 1 10 0.1 100.0 100.0 #
IN.ATOM=atom.config # 结构文件
IN.SKF='./' # 提供 SKF 参数文件的路径, 这里用当前路径
```

```
DFTB_DETAIL = 1 1 0 100 1e-5 1 0 # 新命令 见下面说明
MP_N123 = 1 1 1 0 0 0 1 # K点设置
NUM_GPU = 1 # option 用于控制 DFTB 计算的 GPU 卡数
```

命令风格继承 *PWMAT* 原有风格, 开启 *DFTB* 计算时 必须设置 “*USE\_DFTB = T*”, 否则进入 *DFT* 计算环境 “*IN.SKf*”用来指定 *SKf* 参数文件的路径, 这里默认为当前路径; 更多关于 *Slater-Koster* 的参数信息, 建议访问 [dftb.org](http://dftb.org) 网站。“*JOB*”当前支持 *RELAX* 和 *MD* 关键词; 关键词 “*DFTB\_DETAIL*”是关键设置参数, 下面会详细说明

### 2.1.107 DFTB\_DETAIL

**格式:** *DFTB\_DETAIL = isemi, iscc, diag\_method, scc\_maxiter, scc\_tolerance, mixer\_method, disp\_method*

**默认值:** *DFTB\_DETAIL = 1, 1, 0, 200, 1e-6, 1, 0*

*isemi*: 采用的 *DFTB* 方法。可以设置为 0/1/2/3/4。分别表示

1. *isemi=0*, Non-ScC *DFTB* [35];
2. *isemi=1*, SCC-*DFTB* [36];
3. *isemi=2*, *DFTB3*;[39];
4. *isemi=3*, *GFN1-XTB*[49];
5. *isemi=4*, *GFN2-XTB*[48];

大多数情况下, 对半导体或金属氧化物体系, *isemi* 建议设置为 1; 对有机分子生物体系, *isemi* 建议为 2 或 3。

使用 *GFN-xTB* 方法时程序默认读取 *xtb* 的内置参数, 此外我们也可以通过 “*IN.XTB*”关键词 读取指定的参数文件

**格式:** *IN.XTB=your-gfn-xtb-param-file* 对于如何创建和拟合 *GFN-XTB* 的参数, 建议参考 [tblite 教程](#)

*iscc*: 为是否开启电荷自洽的开关。设置为 0/1。默认开启;

*diag\_method*: 哈密顿矩阵对角化方法, 可以设置为 0/1/2/3/4, 默认为 0。

1. *diag\_method = 0*, Divide and Conquer (cpu version)
2. *diag\_method=1*, Divide and Conquer (gpu version)

3. *diag\_method=2, RelativelyRobust*

4. *diag\_method=3, QR*

5. *diag\_method=4, ELPA (gpu version)*

*diag\_method=1*时，程序会使用 *gpu* 求解矩阵，可通过设置关键词“*NUM\_GPU=*卡数”来进行单节点多卡计算。原子数少体系（也许 $<1000$ ）的计算不建议采用 *gpu*，因为体系小意味着矩阵维度小，*DFTB* 在 *gpu* 上计算并不一定比 *cpu* 上速度快。大体系一般只需要单 *gamma* 点计算，矩阵都是实数，所以 *gpu* 版本也只支持单 *gamma* 点计算。***scc\_maxiter***: 电荷自洽时的最大迭代次数，默认 200 步。

***scc\_tolerance***: 电荷自洽收敛标准，为电荷自洽时前后两次电荷密度的最大差值，默认为  $1e-6$ 。

***mixer\_method***: 电荷 Mixer 方法 设置为 1/2/3/4。

1. *mixer\_method=1, Broyden method (mixingParameter=0.2)*

2. *mixer\_method=2, Anderson method*

3. *mixer\_method=3, DIIS*

4. *mixer\_method=4, Simple method (mixingParameter=0.05)*

***disp\_method***: 色散校正方法，可以设置为 0/1/2/3/4

1. *disp\_method=0, 不使用色散*

2. *disp\_method=1, LennardJones 形式的色散 [40]*

3. *disp\_method=2, Grimme's D3 形式的色散 [42]*

4. *disp\_method=3, Grimme's D4 形式的色散 [44]*

5. *disp\_method=4, Tkatchenko-Scheffler 的色散形式 [45]*

*disp\_method* 用来控制是否加载不同的色散校正方法。默认值为 0 即不使用，建议使用 *D3* 方法。

*disp\_method=1* 时采用 *LJ* 形式的色散时，程序会自动读取内置的 *UFF* 参数，来自文献；其色散的形式

$$\begin{aligned}
 U_{ij}(r) &= d_{ij} \left[ -2 \left( \frac{r_{ij}}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_{ij}}{r} \right)^{12} \right] \quad r \geq r_0 \\
 U_{ij}(r) &= U_0 + U_1 r^5 + U_2 r^{10} \quad r < r_0
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

$disp\_method=2$ 时采用  $D3$  色散校正, 我们可以自行设置  $D3$  的参数或者采用默认值。

**格式:**  $D3\_DETAIL = d3\_method, a1, a2, s6, s8$  默认值:  $D3\_DETAIL = 0, 0.5719, 3.6017, 1.0, 0.5883$

$d3\_method$ : 指定  $D3$  的实现方法, 当前该值不可变, 目前只支持调用 *s-dftd3* 的实现。 $a1, a2, s6, s8$  为可调节参数。

由于  $DFTB$  的能量主要由所采用的参数 (来自 *Slater-Koster* 文件) 和使用的  $DFTB$  模型决定, 并没有统一的色散参数。不同参数集建议用不同的色散参数。

下面表格为采用  $DFTD3$  时推荐参数:

Becke-Johnson damping	old default	3OB	OB2 (base)	OB2 (shift)	OB2 (split)
$a_1$	0.5719	0.746	0.717	0.816	0.497
$a_2$	3.6017	4.191	2.565	2.057	3.622
$s_6$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$s_8$	0.5883	3.209	0.011	0.010	0.010

当  $disp\_method=3$  时, 采用  $D4$  色散校正方法时, 可以设置详细参数或采用默认值。

**格式:**  $D4\_DETAIL = a1, a2, s8, s9$

**默认值:**  $D4\_DETAIL = 0.5467502, 4.4955068, 0.4727337, 0.0$

与  $D3$  的情况类似, 不同参数集建议用不同的参数, 下表给出推荐值供参考。

表 2.1: Becke–Johnson damping parameters for various Slater–Koster parametrizations of the  $DFTB$  hamiltonian. Parametrizations are done both with non-additive contributions and without.

parameters	$s_8$	$s_9$	$a_1$	$a_2 [a_0]$
3ob	0.4727337	0	0.5467502	4.4955068
	0.6635015	1	0.5523240	4.3537076
matsci	2.7711819	0	0.4681712	5.2918629
	3.3157614	1	0.4826330	5.3811976
mio	1.1948145	0	0.6074567	4.9336133
	1.2916225	1	0.5965326	4.8778602
ob2(base)	2.7611320	0	0.6037249	5.3900004
	2.9692689	1	0.6068916	5.4476789
pbc	1.7303734	0	0.5546548	4.7973454
	2.1667394	1	0.5646391	4.9576353

### 2.1.108 DFTB's MD\_DETAIL

分子动力学模拟的参数格式与 *PWMAT* 原有格式相似。

**格式:** *MD\_DETAIL = iMD, MDstep, dtMD, Temperature1, Temperature2*

1. *iMD=1, NVE*
2. *iMD=2, NVT nose-hoover*
3. *iMD=21, NVT Thermostat=Andersen*
4. *iMD=22, Thermostat=Berendsen*
5. *iMD=3, Xlbomd*
6. *iMD=4, XlbomdFast*

*iMD=1,2,21,22* 时与 *PWMAT* 原有的 *BOMD* 命令相似，其格式也是一致的。

*XLBOMD* (*Extended Lagrangian Born-Oppenheimer Method*) [46] 是一套加速的 *BOMD* 的方法。当 *iMD=3* 时，*XL* 用于预测下一个时间步的输入电荷分布，而不是采用前一个时间步中收敛的电荷。这样有了预测的起始电荷后，可以用更少的 *SCC* 步数收敛。

可以设置 “*XLBOMD\_DETAIL*” 参数。

**格式:** *XLBOMD\_DETAIL = pre\_steps, initg\_steps, minScc*

1. *pre\_steps=3* 激活 *XLBOMD* 前的时间步数
2. *init\_steps =5* 用多少时间步数确定下一个时间步的 *population*，只选 5, 6, 7。
3. *minScc=1* 最少 *SCC* 步数，默认为 1

当 *iMD=4* 时，*XLBOMD* 采用单个时间步做一次对角化的方式，*XL* 用于预测每个时间步时的 *population*，预测的 *population* 直接用于构造哈密顿矩阵，而不是常规 *XLBOMD* 那样，这样就避免做电荷自洽计算，力可以直接用过对角化哈密顿矩阵后得到，该方法受到体系限制，*SCC* 稳定性好的体系可以尝试 (半导体或分子体系)。

使用时可以设置 “*XLBOMD\_FAST\_DETAIL*” 参数

1. *pre\_steps=3* 激活 *XLBOMD* 前的时间步数
2. *init\_steps =5* 用多少时间步数确定下一个时间步的 *population*，只选 5, 6, 7。
3. *transient\_steps=10*，用于 *BOMD* 与 *XLBOMD* 之间的平滑转变：即多少间隔步数后做 *SCC* 自洽计算
4. *scale=0.5*，对预测电荷密度的缩放因子 (0,1)，该值与体系相关，在 *MD* 能量收敛好的情况下尽可能取大的值

### 2.1.109 DFTB's RELAX\_DETAIL

格式: *RELAX\_DETAIL* = *IMIN*, *NSTEP*, *FORCE\_TOL*, *LattOpt*

*IMIN* 设置不同的结构优化算法

1. *IMIN* = 0 *Rational* 算法, (默认项)
2. *IMIN* = 1 *ConjugateGradient* 共轭梯度优化
3. *IMIN* = 2 *LBFGS*
4. *IMIN* = 3 *SteepestDescent*
5. *IMIN* = 4 *FIRE*[50]

使用 *IMIN*=0 时, 即 *Rational* 算法过程, 会输出 *final.config* 以及 *RELAXSTEPSOPT* 文件。*IMIN*>0 的选项在 *dftbplus* 中计划在未来移除, 且代码结构变化较大, 暂未支持 *RELAXSTEPSOPT* 的输出

*NSTEP* 最大优化步数, 默认为 1000 步。

*FORCE\_TOL* 最大原子受力

*LattOpt* 是否做晶格优化的选项

1. *LattOpt* = 0 不做晶格优化
2. *LattOpt* = 1 考虑晶格优化
3. *LattOpt* = 2 考虑压力的晶格优化, 需要新的关键词 “*PRESSURE*”

*PRESSURE* 设置外压选项。

格式: *PRESSURE* =

默认值: *PRESSURE* = 0.0

*FIXANGLES* 当 *LattOpt*>0 时, 可开启该关键词, 用于在晶格优化时固定晶矢的角度

*FIXLENGTHS* 当 *LattOpt*>0 时开启该关键词, 用于是否限制晶格三个轴的长度, 默认值: *FIXLENGTHS*=F F F

### 2.1.110 DFTB's LDA+U

**LDAU\_METHOD** 指定 LDA+U 方法, 有 3 个选项

1. *LDAU\_METHOD = NONE*, 默认值
2. *LDAU\_METHOD = FLL*, *full localized limit*
3. *LDAU\_METHOD = PSIC*, *pseudo self interaction correction*

*FLL* 会降低指定原子壳的占据态能量, 同时提高未占据态的能量; *pSIC* 则校正自相互作用的局域部分, 从而降低占据态的能量, 更多相关信息参考文献 (*J.Phys.Chem.A*, 111(26):5671, 2007. 52, 193)

当使用 LDA+U 时, 必须为每个元素 (*i*) 指定添加 *U* 的原子轨道, 以及 *U* 值。

格式:

```

TB_LDAU_PSP1= LDAU_L1,  s_hubbard_U1  p_hubbard_U1
d_hubbard_U1 f_hubbard_U1
TB_LDAU_PSP2= LDAU_L2,  s_hubbard_U2  p_hubbard_U2
d_hubbard_U2 f_hubbard_U2
...

```

默认值:

```

TB_LDAU_PSP1 = -1
TB_LDAU_PSP2 = -1
...

```

**注意:** *TB\_LDAU\_PSP(i)* 应该与 *atom.config* 的顺序相对应。 *spdf\_hubbard\_U* 依次添入各个壳层的 *U* 值, 不加 *U* 时用 *0.0* 表示, 程序不会解析该壳层的 *U* 值 *TB\_LDAU\_L(i) = -1/1*, *-1* 代表着不使用 LDA+U, 大于 *-1* 的整数用于开启 LDA+U,

### 2.1.111 DFTB's SPIN

格式: *SPIN = 1 / 2 / 222*

默认值: *SPIN = 1*

*SPIN = 1*, 非自旋极化计算 (默认值)。每个轨道将被 2 个电子占据。

*SPIN = 2*, 沿 *Z* 轴自旋极化计算。开启后可以设置参数 “*SPIN\_COLINEAR*” 分别控制未成对电子数, 和是否对总 *spin* 做弛豫。

**格式:** *SPIN\_COLINEAR = UNPAIRED\_ELCE, RELAX\_TOTALSPINS*

**默认值:** *SPIN\_COLINEAR = 0.0, 0*

*UNPAIRED\_ELEC* 设置未成对电子数, 如果使用关键词“*RELAX\_TOTALSPINS*“(>0)时, 未成对电子数会改变。

*RELAX\_TOTALSPINS* 该项有 2 个值 0 或 1; 当为 1 时表示开启自旋弛豫, 体系的总自旋会改变, 这时设置的“*UNPAIRED\_ELEC*“值是作为初始值。当为 0 时, 体系的自旋极化保持不变。

*INITIAL\_SPINS\_PSP* 设置初始自旋 根据 *atom.config* 中元素种类顺序依次来设置, 默认值为 0.0

**格式:**

*INITIAL\_SPINS\_PSP1 = value1*

*INITIAL\_SPINS\_PSP2 = value2*

...

当考虑非线性自旋极化时, “*INITIAL\_SPINS\_PSP*“用于设置每个原子的自旋向量 (*vector(3)*)

**格式:**

*INITIAL\_SPINS\_PSP1 = value1, value2, value3*

*INITIAL\_SPINS\_PSP2 = value21, value22, value23*

...

提供自旋极化计算或评估取决于自旋相互作用的属性 (例如三重态激发) 所需的原子常数。在这些情况下, 对于计算中的每个原子种类, 必须指定该原子的自旋耦合常数。当指定壳层解析的自旋常数时, 它们必须根据它们耦合的壳层对进行排序。对于基于 *spd* 轨道时的情况, 给出以下排序:

$$w_{ss}, w_{sp}, w_{sd}, \dots, w_{ps}, w_{pp}, w_{pd}, \dots, w_{ds}, w_{dp}, w_{dd}, \dots \quad (2.4)$$

关键词 “*SPIN\_CONSTANTS\_PSP*“给出具体数值当采用 *SCC-DFTB/DFTB3* 方法时 对应的 “*SPIN\_CONSTANTS\_PSP*“的值只有一个; 而采用 *GFN-xTB* 方法时, 需要根据 *spdf* 轨道来设置为不同数目, *s* 对应 1, *p* 对应 4, *d* 对应 9, *f* 对应 16, 这一部分的设置容易出错, 经常碰到诸如 “*Superfluous data found.*” 请谨慎使用, 初入判断 *dftbplus* 这部分的解析可能有问题。

**格式:**

*SPIN\_CONSTANTS\_PSP1 = value1, value2, ...*

*SPIN\_CONSTANTS\_PSP2 = value21, value22, ...*

...

**USE\_SOC** 用于设置 *Spin-Orbit* 计算则指定计算时应包括 *LS* 耦合。目前支持自旋非极化和非共线自旋极化，但不支持共线自旋极化。对于计算中存在的每个原子种类，必须为存在的所有壳指定该原子的自旋轨道耦合常数。且常数必须根据给定原子的壳层列表进行排序。其中 *s* 轨道的值要设置为 0.0

**SOC\_PSP** 用于对每个原子类型指定 *soc*

格式:

**SOC\_PSP1** = 0.0

**SOC\_PSP2** = 0.0, 0.2

**SOC\_PSP3** = 0.0, 0.2, 0.2

**SOC\_PSP4** = 0.0, 0.2, 0.2, 0.2

**SPIN** = 222, 包含非共线磁化 (非线性磁矩) 的自旋轨道耦合计算。需要设置 “**SOC\_PSP**” 关键词参数

### 2.1.112 DFTB's other paramter

1. **ELEC\_TEMP**=300.0 电子温度
2. **CHARGE**=0.0, 设置外加电荷, 负数为体系额外电荷
3. **RANDOM\_SEED**=123456, 随机数设置
4. **SCC\_MAXITER**=100, 方便设置 *SCC* 最大迭代数
5. **SCC\_TOLERANCE**=1e-6, 方便设置 *SCC* 自洽精度
6. **IN.HSD**='Your HSD filename', 用于直接运行 *DFTBplus* 输入文件, 当使用这个关键词后, 会忽视 “*etot.input*” 中其他 *DFTB* 相关的关键词

**HBOND\_CORR**=1/2 用于 *DFTB3* 时开启氢键校正, 当前采用默认值

1. **HBOND\_CORR**=1 *H5 method*
2. **HBOND\_CORR**=2 *Damping method*

“**HBOND\_CORR**=1” 为开启 *DFTB3-D3H5* 方法, 该方法在 *DFTB3* 基础上加入了对非共价键作用的校正。该方法与 *3ob* 参数集配套, 用 *H5* 校正和额外的 *D3* 色散校正替代了 *gamma-function damping*, 此外为阻止 *H* 原子对距离过近带来的非物理行为引入了一个排斥项。

“*HBOND\_CORR=2*”会对 *SCC* 计算时两个原子之间的短程作用加入一个衰减因子，用来修改 *H* 键的作用（所以 2 个原子至少有一个是 *H* 原子）

$$e^{-\left(\frac{U_{AI}+U_{BI}}{2}\right)^{\zeta} r_{AB}^2} \quad (2.5)$$

这里  $\zeta$  参数默认为 4.05

*JOB* 添加新选项 “*PDOS*”，用于分析分波态密度，会输出所有原子的分波态密度。

## 2.2 结构文件 (atom.config)

结构文件可任意命名，但必须在 *etot.input* 中通过关键词 *IN.ATOM* 指定。官网的大部分教程中一般将结构文件命名为 *atom.config*。该文件描述了体系的总原子数、晶格矢量、原子的原子序数、原子的分数坐标、原子是否可以移动，以及一些可选项：如原子受力、原子速度、原子磁矩（包括共线或非共线磁矩）等。它具有以下格式：

```
64
LATTICE
0.1084993850E+02 0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.1084993850E+02 0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00 0.1084993850E+02
POSITION
30 0.952534560 0.363594470 0.382027650 1 1 1
30 0.540553000 0.850230410 0.966359450 1 1 1
...
16 0.242857140 0.140553000 0.684331800 1 1 1
FORCE # 可选
30 -0.060040948 0.097096690 0.063013193
30 0.001068674 -0.002521614 0.000147553
...
16 -0.007955164 -0.008758074 0.029047748
VELOCITY # 可选
30 0.02339881 -0.287387433 -0.109339839
30 -0.23878474 -0.210836551 0.049311111
...
16 0.53761771 -0.023987172 0.288399911
MAGNETIC # 可选, 初始共线磁矩
30 2
30 2
```

```

...
16 0
CONSTRAINT_MAG # 可选, 固定磁矩
30 2 0.01      # mag,alpha (mag: 期望磁矩)
30 2 0.01      # mag,alpha (alpha: 惩戒系数, eV)
...
16 0 0.00
MAGNETIC_XYZ # 可选, 初始非共线磁矩
30 2 0 0
30 2 0 0
...
16 0 0 0
LANGEVIN_ATOMFACT_TG # 特别适用于 `Lagenvin MD', 分别是原子温度和 gamma 系数。
30 1.0 1.0
30 0.5 1.0
...
16 0.5 0.5
STRESS_MASK # 可选
1 0 0
0 1 0
0 0 1
STRESS_EXTERNAL # 可选
0.1 0.0 0.0
0.0 0.1 0.0
0.0 0.0 0.1
PTENSOR_EXTERNAL # 可选
1.0 0.0 0.0
0.0 1.0 0.0
0.0 0.0 1.0
DIMER_DIR_N # 可选
30 0.000001 0.522103 -0.000009
30 -0.000006 0.530068 0.000000
...
16 0.000001 -0.111442 0.000001

```

它们分别有以下含义:

**Natom:** 体系中原子的数量, 因此, *Position*, *Force*, *Velocity*, *Magnetic* 等部分都会有 *Natom* 行, 每个原子一行, 顺序必须一致。

**LATTICE**: 晶格矢量  $AL(3,3)$  部分的标签。LATTICE 标签后三行数据为 3 个晶格矢量:

$AL(1,1), AL(2,1), AL(3,1)$  (超胞边的第一个矢量, 单位为  $\text{\AA}$ )

$AL(1,2), AL(2,2), AL(3,2)$  (超胞边的第二个矢量, 单位为  $\text{\AA}$ )

$AL(1,3), AL(2,3), AL(3,3)$  (超胞边的第三个矢量, 单位为  $\text{\AA}$ )

**POSITION**: 原子位置的标签。在 'POSITION' 后面有  $N_{atom}$  行。每行描述一个原子的原子序数、分数坐标、是否移动等信息, 格式如下:

$Z_{atom}$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$imv_1$	$imv_2$	$imv_3$
30	0.2293	0.59822	0.44444	1	1	1

**ZATOM** 是原子的原子序数;  $x_1, x_2, x_3$  是分数坐标; " $imv_1, imv_2, imv_3$ " 表示在结构弛豫或分子动力学等计算原子是否具有自由度, 1 代表可移动; 0 代表不可移动 (固定笛卡尔坐标)。

注意, 原子的笛卡尔坐标为:

$$X = AL(1,1) * x_1 + AL(1,2) * x_2 + AL(1,3) * x_3 \quad (2.6)$$

$$Y = AL(2,1) * x_1 + AL(2,2) * x_2 + AL(2,3) * x_3 \quad (2.7)$$

$$Z = AL(3,1) * x_1 + AL(3,2) * x_2 + AL(3,3) * x_3 \quad (2.8)$$

**FORCE**: 原子受力部分的标签, 可选项。在 'FORCE' 后面有  $N_{atom}$  行。每行描述一个原子在  $x, y, z$  方向的受力, 单位为  $eV/\text{\AA}$ :

$z_{atom}$	$f_x$	$f_y$	$f_z$
30	0.0372	0.01112	-0.1021

**VELOCITY**: 原子速度部分的标签, 可选项。在 'VELOCITY' 后面有  $N_{atom}$  行。每行描述一个原子在  $x, y, z$  方向的速度, 单位为  $Bohr/fs$ :

$z_{atom}$	$v_x$	$v_y$	$v_z$
30	0.39292	-0.222933	0.28211

**MAGNETIC**: 原子磁矩部分的标签, 可选项。指定当  $SPIN = 2$  时, 每个原子的初始共线 (*collinear*) 磁矩。在 'MAGNETIC' 后面有  $N_{atom}$  行。每行描述一个原子的初始磁矩, 单位为  $e$ , 负值代表自旋向下, 正值表示自旋向上:

```
zatom spin
30 2
```

**CONSTRAINT\_MAG:** 固定磁矩部分的标签，可选项。指定当  $CONSTRAINT\_MAG = 1$  时期望的最终磁矩，以及强制体系具有这种磁矩的惩戒系数 (*penalty coefficient*)。这仅适用于  $SPIN = 2$  的情况。在 ‘CONSTRAINT\_MAG’ 后面有 *Natom* 行：

```
zatom spin, alpha
30 2 0.01
```

2 表示强制原子具有的期望磁矩：0.01 是惩戒项的 *alpha* 系数 (以 eV 为单位)。alpha 值越小，强制效果越小。注意，如果 alpha 太大，SCF 迭代可能无法收敛。我们推荐设置为 0.01 eV。也可以为不同的原子设置不同的 alpha。

**MAGNETIC\_XYZ:** 原子磁矩部分的标签，可选项。指定当  $SPIN = 222$  时，每个原子的初始非共线磁矩。在 ‘MAGNETIC\_XYZ’ 后面有 *Natom* 行。每行描述一个原子的初始磁矩：

```
zatom spin_x spin_y spin_z
30 2 0 0
```

**LANGEVIN\_ATOMFACT\_TG:** Langevin 分子动力学中的原子温度和 gamma 参数的乘法比例系数 (*multiplication scaling factors*)。其中，在 Langevin 分子动力学中，我们提供了一个选项，该选项可以通过提供这些原子的比例系数来调整每个原子的温度。每个原子的温度是由 MD\_DETAIL 定义的整体期望温度乘以这里提供的原子的比例系数决定的。相似地，Langevin 分子动力学中的 gamma 参数也是由 IN.MDOPT 中定义的全局 Gamma 系数 (或其默认值) 乘以这里提供的 gamma 比例系数决定的。注意，如果没有提供这一部分，默认的比例系数是 1.d0。通过提供与原子温度成比例的原子随机力来维持局部温度。局部温度耗散的速率由  $dV/dt = F(i) - \text{gamma}(i) * V(i) + F\_random(i)$  中定义的  $\text{gamma}(i)$  控制。 $\text{gamma}(i)$  越大，达到期望温度的速度越快。然而，请注意，来自随机力的热注入 (*heat injection*) 会扩散到附近的原子中。因此，我们必须调整  $\text{fact\_temp}(i)$  和  $\text{fact\_gamma}(i)$  以获得想要的结果。

该部分标题后面将具有 *Natom* 行如下格式的输出：

```
zatom fact_temp, fact_gamma
30 0.8 0.9
```

**STRESS\_MASK**: 用于晶格优化 (和恒压分子动力学) 时乘以应变张量, 因此晶胞的某些方向可以固定。例如, 如果你想优化二维材料的晶格, 而真空方向是沿  $z$  方向, 那么 **STRESS\_MASK** 可以设置为:

```
STRESS_MASK
1 1 0
1 1 0
0 0 0
```

**STRESS\_EXTERNAL**: 用于晶格优化时添加外部应变张量, 其单位为  $eV$ 。应变张量的定义为  $\sigma_{ij} = \frac{\partial E_{tot}}{\partial \epsilon_{ij}}$ 。晶格优化后:  $STRESS + STRESS\_EXTERNAL \rightarrow 0$ 。

如果设置了 **STRESS\_EXTERNAL** 或 **PTENSOR\_EXTERNAL**, 请确保这些设置与你所使用对称性操作 ( $IN.SYMM=T$ ) 或由  $MP\_N123$  生成的一致, 如果不一致, 应该关闭对称性。关于对称性的细节, 请查看  $MP\_N123$ 。

**PTENSOR\_EXTERNAL**: 用于晶格优化时添加外部应变张量, 其单位为  $Gpa$ 。定义为  $\sigma_{ij} = \frac{1}{VolumeofCell} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \epsilon_{ij}}$ 。晶格优化后:  $STRESS + PTENSOR\_EXTERNAL * (VolumeofCell) \rightarrow 0$ 。

**DIMER\_DIR\_N**: 用于指定 *Dimer* 的初始方向。当  $JOB = DIMER$  时, 指定 *Dimer* 初始搜索方向的分数坐标。

**结构文件的转换方法:**

VASP 格式转换为 PWmat 格式: ‘poscar2config.x POSCAR’。

CIF 格式转换为 PWmat 格式: ‘cif2cell XXX.cif - p pwmat’, 详情请参考 [module 9](#)。

XSF 格式转换为 PWmat 格式: ‘xsf2config.x POSCAR’。

PWmat 格式转换为 VASP 格式: ‘config2poscar.x atom.config’。

PWmat 格式转换为 CIF 格式: ‘atomconfig2cif atom.config’, 详情请参考 [module 9](#)。

PWmat 格式转换为 XSF 格式: ‘convert\_from\_config.x atom.config’。

查看 PWmat 格式结构的详细信息: ‘atominfo.x atom.config’。

更多细节请参考 [UTILITY 简介](#)。

## 2.3 赝势文件 (\*.UPF)

赝势文件可任意命名,但必须在 *etot.input* 中通过关键词 *IN.PSP* 指定。*PWmat* 支持的赝势格式为 *UPF* 格式。目前, *PWmat* 支持使用模守恒赝势或超软赝势,但我们强烈建议使用模守恒赝势,因为大部分超软赝势功能已不再维护。超软赝势不能与模守恒赝势混合使用;同类型赝势可以混合使用,但建议优先使用同种赝势集。

赝势文件可从[官网赝势](#)处下载。目前的版本包括以下赝势集: *ONCV-PWM*, *NCPP-SG15*, *NCPP-PD03*, *NCPP-PD04*, *NCPP-FHI*。均来自其他开源数据。

*NCPP-SG15*, *NCPP-PD03*, *NCPP-PD04* 非常准确。然而,由于大部分元素考虑 *semicore* 价电子,使得计算速度相对较慢,需要大量的内存。*ONCV-PWM* 没有 *semicore* 价电子,针对波函数的平面波截断能可以相对大大降低(我们推荐的截断能为  $45R_y$ )。*ONCV-PWM*、*NCPP-FHI* 的误差可能相对较大。

如果想要快速的计算,可以使用 *ONCV-PWM*、*NCPP-FHI*。如果想要精确的计算,可以选择 *NCPP-SG15*, *NCPP-PD03*, *NCPP-PD04*。

开启自旋轨道耦合 ( $SPIN = 22 / 222$ ) 的计算需要使用特定的 *SOC* 赝势如: *NCPP-SG15-PBE-SOC*。由于不同的实现方式,如果有其他自旋轨道耦合的 *UPF* 格式赝势,需要使用 '*upf2upfSO.x*' 命令将其转换成可以用于 *PWmat* 自旋轨道耦合计算的格式。

对于 *NCPP-PD03*, *NCPP-PD04*, *NCPP-SG15*, 在自洽计算任务中建议用户使用  $ECUT = 50$  (如果没有收敛,甚至可以使用  $60-80$ ); 在结构优化任务中建议额外设置  $ECUT2 = 4$  倍  $ECUT$ , 即  $ACCURACY = High$ 。

## 2.4 其他输入文件

还有一些可选输入文件,它们均以 '*IN.*' 为前缀。

### 2.4.1 IN.KPT 文件

当设置  $IN.KPT = T$  时,将从 '*IN.KPT*' 文件中读取  $k$  点位置及其权重, '*IN.KPT*' 文件的格式如下:

```
2                               # nkpt
2 1.0000                         # iflag, a0
0.250 0.250 0.250 0.25 # ak1, ak2, ak3, weight
0.250 0.250 0.750 0.75
```

**nkpt:**  $K$  点数目。

**iflag:**

1.  $iflag = 1$ ,  $K$  点位置定义在  $x, y, z$  方向 (由 “*atom.config*” 中的  $AL(3,3)$  的  $x, y, z$  定义的)。
2.  $iflag = 2$ ,  $K$  点位置定义在  $AL(3,3)$  的倒格子中。

**$a_0$ :** 仅在  $iflag = 1$  时使用 (原子单位 *Bohr*)

**$ak_1, ak_2, ak_3$ :**

1.  $iflag = 1$ ,  $K$  点被定义为:

$$k_x = 2 * \pi * ak_1 / a_0 \quad (2.9)$$

$$k_y = 2 * \pi * ak_2 / a_0 \quad (2.10)$$

$$k_z = 2 * \pi * ak_3 / a_0 \quad (2.11)$$

2.  $iflag = 2$ ,  $K$  点被定义为:

$$k = G_1 * ak_1 + G_2 * ak_2 + G_3 * ak_3 \quad (2.12)$$

其中  $G_1, G_2, G_3$  是晶格  $AL(3,3)$  的倒格矢。

**weight:** 该可约  $K$  点 (*reduced k-point*) 的权重。

## 2.4.2 IN.SYMM 文件

当设置  $IN.SYMM = T$  时, 将从 ‘*IN.SYMM*’ 文件中读取对称操作信息, ‘*IN.SYMM*’ 文件的格式如下:

```
12 24 | nsym, nrot
"identity and corresponding fractional translation "
1 0 0
0 1 0
0 0 1
0.000 0.000 0.000
"180 deg rotation - cart. axis [0,0,1]..."
```

```

-1  0  0
 0 -1  0
 0  0 -1
0.000 0.000 -0.500
...
180 deg rotation - cryst. axis [1,1,0]
-1  1 -1
 0  1  0
 0  0 -1

```

第一行是两个变量：“*nsym*”和“*nrot*”。“*nsym*”是晶体对称性操作（空间群）的数量，“*nrot*”是晶体布拉维格子（*Bravais lattice*）对称的数量（仅针对晶格，不考虑原子，因此 *nrot* 总是大于 *nsym*）。对于 *PWmat*，仅使用 *nsym*。对于文件的其余部分，将有“*nsym*”操作，每个操作都有以下格式：

```

"180 deg rotation - cart. axis [0,0,1]..."
-1  0  0          # s(1,1), s(2,1), s(3,1)
 0 -1  0          # s(1,2), s(2,2), s(3,2)
 0  0 -1          # s(1,3), s(2,3), s(3,3)
0.000 0.000 -0.500 # l(1), l(2), l(3)

```

第一行是对这种对称性操作的注释。下面三行定义了原点 ( $x_1, x_2, x_3 = 0, 0, 0$ ) 附近的点群旋转矩阵  $s(3,3)$ 。旋转  $s(3,3)$  将把一个实空间点 ( $x_1, x_2, x_3$ )（晶胞分数坐标）转换成另一个点，如下所示：

$$y_1 = s(1,1) * x_1 + s(2,1) * x_2 + s(3,1) * x_3 \quad (2.13)$$

$$y_2 = s(1,2) * x_1 + s(2,2) * x_2 + s(3,2) * x_3 \quad (2.14)$$

$$y_3 = s(1,3) * x_1 + s(2,3) * x_2 + s(3,3) * x_3 \quad (2.15)$$

随后一行定义了空间群中的分数平移 (*fractional translation*)。因此，我们有：

$$y_1 = y_1 + l(1) \quad (2.16)$$

$$y_2 = y_2 + l(2) \quad (2.17)$$

$$y_3 = y_3 + l(3) \quad (2.18)$$

### 2.4.3 IN.NONSCF 文件

当  $JOB = NONSCF$  且设置  $IN.NONSCF = T$  时, 将从 'IN.NONSCF' 文件中读取非自洽计算需要的其他可选参数, 'IN.NONSCF' 文件的详细内容如下:

```

NONSCF_METH = 0
    ! 0 - 传统的非自洽计算
    ! 1 - 计算最小本征能量
    ! 必须在 etot.input 中设置 PRECISION=DOUBLE
    ! -1 - 计算最大本征能量
    ! 必须在 etot.input 中设置 PRECISION=DOUBLE
    ! 2 - 使用 folded spectrum method 完成基于  $(H - FSM\_EREF)^2$  的 esca
计算
    ! 必须在 etot.input 中设置 PRECISION=DOUBLE
    ! 必须在 etot.input 中设置 NUM_BAND
    ! 3 - 使用 generalized moments method 计算态密度
    ! 必须在 etot.input 中设置 PRECISION=DOUBLE
    ! 4 - 使用 generalized moments method 计算光学吸收谱
    ! 必须在 etot.input 中设置 PRECISION=DOUBLE
    ! 5 - 使用 the chebyshev filter method 计算指定范围内的本征能量
    ! 必须在 etot.input 中设置 PRECISION=DOUBLE
FSM_EREF = 0.0
    ! 设置 NONSCF_METH=2 时  $(H - FSM\_EREF)^2$  的参考能量
    ! 单位 eV.
GMM_DOS_EMIN = 0.0
    ! DOS 范围内的最小能量, 必须小于 NONSCF_METH=1 计算的最小本征
能量
    ! 只有使用 NONSCF_METH=3 时设置
    ! 单位 eV.
GMM_DOS_EMAX = 0.0
    ! DOS 范围内的最大能量, 必须大于 NONSCF_METH=-1 计算的最大本征
能量
    ! 只有使用 NONSCF_METH=3 时设置
    ! 单位 eV.
GMM_DOS_IN_PSI0 = T/F FILE_NAME_PSI0
    ! 是否使用初始波函数文件代替随机初始化
    ! 只有使用 NONSCF_METH=3 时设置

```

```

GMM_DOS_MMAX = 3000
! the total number of moments for the moments method. 能量分辨率大概是
(EMAX - EMIN)/MMAX
GMM_DOS_IRANDOM = 2019
! 随机数种子
GMM_DOS_mx_ab = 20
! nonscf_meth=5时设置, 存储在内存中的波函数数目
! 越大的 mx_ab 需要越多的内存, 但也减少了 I/O 的数量 (the number of
I/O)
GMM_DOS_ipxyz = 0
! nonscf_meth=5时设置, x, y, z 方向上的偏振吸收
! ipxyz=1, x 方向偏振, 输出 Tm.store.1
! ipxyz=2, y 方向偏振, 输出 Tm.store.2
! ipxyz=3, z 方向偏振, 输出 Tm.store.3
! ipxyz=0, x, y, z 方向上的偏振, 输出 Tm.store.1, Tm.store.2, Tm.store.3
ESCAN_DETAIL = E_window_start, E_window_end, degree_cheb,
niter_lanczos
! nonscf_meth=5时设置, E_window_start 和 E_window_end 的单位是 eV.
! PWmat 很好地计算了在 (E_window_start, E_window_end) 能量范围内的
本征态
! 默认值是 0,0,1000,20; 最后两个参数请查看参考文献。[32]
! 实际使用时, E_window_start 不应该与 E_window_end 相等。

```

`IN.NONSCF` 文件中设置 `NONSCF_METH=5` 时, 即使用 `chebyshev filter method`[32] 计算, 应该只使用一个 `nonscf`, 并通过设置 `SCF_ITER0(NITER0=1,NLINE0=10)` 获得更大的 `nline`, 你可以随时增加 `NLINE0` 以获得收敛更好的结果:

```
SCF_ITER0_1 = 1 10 3 0.0 0.025 1
```

#### 2.4.4 IN.RELAXOPT 文件

当 `JOB = RELAX / NEB / DIMER`, 且设置 `IN.RELAXOPT = T` 时, 将从 ‘`IN.RELAXOPT`’ 文件中读取计算需要的其他可选参数。

当 `JOB = RELAX / NEB` 时, ‘`IN.RELAXOPT`’ 文件的可选参数的详细内容如下:

```

PSTRESS_EXTERNAL= 0.0
    ! 外部流体静压。单位 GPascal - for 晶格弛豫
    ! 能量 P*V (即 pressure*volume) 将被写入文件 REPORT 中, 标记为 "Energy
    PV"。
RELAX_MAXMOVE = 1.0
    ! 最大移动距离。单位 bohr - 当优化方法为 CG、LBFGS、FIRE 时
LBFGS_MEMORY = 30
    ! LBFGS 储存大小 - 当优化方法为 LBFGS 时
FIRE_DT = 1.0
    ! 初始时间步长。单位 fs - 当优化方法为 FIRE 时
    ! FIRE 方法的最大时间步长 10*FIRE_DT。
RHOWG_INTER_TYPE = 1
    ! 用于 JOB=NEB 的插值类型: 0-包含电荷密度和波函数; 1-仅电荷密度
    ! 默认值为 1, 通过不写波函数节省时间
NSTEP_OUTPUT_RHO=100
    ! 用于 JOB=RELAX 的输出电荷密度的步距;
    ! 用于输出更多电荷密度, 供以后使用和分析。

```

当  $JOB = DIMER$  时, ‘IN.RELAXOPT’ 文件的可选参数的详细内容如下:

```

DIMER_DR = 0.01
    ! 用于 Dimer 计算插商, 不宜过大, 单位 Bohr;
DIMER_NMAX_ROTATIONS = 1
    ! 每个 translation step 的 Dimer 最大旋转次数;
DIMER_NMAX_STEPS = 1000
    ! translation steps 的最大数目;
DIMER_TOL_FORCE = 0.05
    ! 判断收敛的力精度, 单位 eV/Angstrom;
DIMER_MAX_STEPSIZE = 0.1
    ! 每 translation step 的最大步长, 单位 Bohr。

```

$JOB = DIMER$  收敛需要满足受力小于  $DIMER\_TOL\_FORCE$ 。

### 2.4.5 IN.MDOPT 文件

当  $JOB = MD$  且设置  $IN.MDOPT = T$  时, 将从 ‘IN.MDOPT’ 文件中读取分子动力学计算需要的其他可选参数, ‘IN.MDOPT’ 文件的详细内容如下:

$MD\_CELL\_TAU = 400*DT$      !(for 4,5,8, LV,NH-cell)

!  $DT$  指  $MD$  步长 ( $fs$ ).

! 晶胞振荡的特征时间 (*characteristic time for cell oscillations*) ( $fs$ ).

!  $MD\_CELL\_TAU$  越大, 体系达到平衡(包括温度和压强)所需的时间就越长

$MD\_ION\_TAU = 40*DT$      !(for 2,5, NH-ion)

! 粒子振荡的特征时间 (*characteristic time for particles oscillations*) ( $fs$ ).

! 这是针对  $NH$  算法的, 代表给定温度下离子运动达到平衡的时间尺度。

$MD\_ION\_TAU$  越大, 粒子达到平衡所需的时间就越长

! 对于更精确的模拟, 应该使用更大的  $MD\_ION\_TAU$ , 但是振荡也会更大。

$MD\_LV\_GAMMA = 0.01$      !(for 3,4, LV-ion)

! 基于 *Langevin* 方法时粒子运动的摩擦系数 (*friction coefficient*) ( $fs^{-1}$ ).

!  $MD\_LV\_GAMMA$  越大, 达到平衡越快, 但是  $LV$  算法中的随机噪声也越大

! 对于更精确、更真实的计算, 需要更小的  $MD\_LV\_GAMMA$ , 但是振荡也会更大

$MD\_NPT\_GAMMA = 0.01$      !(for 4, LV-NPT)

! 晶胞摩擦系数 ( $fs^{-1}$ ).

!  $MD\_NPT\_GAMMA$  越大, 达到平衡越快

! 对于更精确的计算, 应该使用更小的  $MD\_NPT\_GAMMA$ , 但是振荡也会更大

$MD\_NPT\_PEXT = 0.0$      !(for 4,5,7, NPT)

! 这是所施加的外部流体静压 ( $GPa$ )

$MD\_NPT\_PEXT\_XYZ = 0.0\ 0.0\ 0.0$      !(for 4,5,7, NPT)

! 外加  $x,y,z$  方向的压强 ( $GPa$ ), 覆盖 (优先级高于)  $MD\_NPT\_PEXT$

$MD\_BERENDSEN\_TAU = 500*DT$      !(for 6, 7, BR-ion)

! Berendsen 方法中的原子 *velocity rescaling time* ( $fs$ ).

!  $MD\_BERENDSEN\_TAU$  越大越精确, 但是振荡也会更大

$MD\_BERENDSEN\_TAUP = 500*DT$      !(for 7, BR-cell)

!  $MD=7$  时, Berendsen 方法中的晶胞 *rescaling time* ( $fs$ ).

!  $MD\_BERENDSEN\_TAUP$  越大越精确, 但是振荡也会更大

$MD\_BERENDSEN\_CEL\_STEPS = nstep$      !(for 7, BR-cell)

! 一个应力计算的  $MD$  步数

! 默认值是 1. 可以增加  $nstep$ , 这样就可以减少应力计算

! 应力计算有点贵

```

MD_SEED= 12345      !(for all)
  ! 用于初始化速度的随机种子
  ! 当未在 IN.ATOM 文件中指定速度时
  ! 如果 MD_SEED=-1, 将使用 system_clock() 设置随机种子
  ! 如果没有设置, 将使用默认的 12345
MD_AVET_TIMEINTERVAL= 100*DT      !(for all)
  ! 计算平均温度和压强的时间间隔 (fs).
  ! 这不是瞬态温度和压强, 而是 MD_AVET_TIMEINTERVAL 中设置的时间间隔内的平均值
MD_NPT_ISOSCALEV= 0      !(for all)
  ! 1- “盒子” 的整体缩放 (overall scaling of the box); 默认值为 0
NSTEP_OUTPUT_RHO= 100
  ! 输出电荷密度的步长间隔
MD_MSST_VS = 0.0
  ! 冲击波的速度 (bohr/fs)
MD_MSST_DIR = 0
  ! 冲击波的方向 (0-x, 1-y, 2-z)
MD_ZERO_TOTMOMENT = F
  ! 如果 MD_ZERO_TOTMOMENT=T, 使系统的总动量为 0; 默认值为 F

```

#### 2.4.6 IN.EXT\_FORCE 文件

如果设置 `IN.EXT_FORCE = T`, 从 ‘`IN.EXT_FORCE`’ 文件中读取为每个原子施加的外力, ‘`IN.EXT_FORCE`’ 文件的格式如下:

```

natom
iatom, fx, fy, fz      ! unit eV/Amstrong
.....
iatom, fx, fy, fz      ! There will be natom lines

```

### 2.4.7 IN.TDDFT\_TIME 文件

如果  $JOB = TDDFT$  且设置  $TDDFT\_TIME = 1$  时, 从 'IN.TDDFT\_TIME' 文件中读取所加外部势场的时间函数  $fTDDFT(i)$ , 'IN.TDDFT\_TIME' 文件的格式如下:

```
0 ftdfft(0)
1 ftdfft(1)
...
N ftdfft(N)
```

### 2.4.8 IN.SOLVENT 文件

如果设置  $IN.SOLVENT = T$ , 从 'IN.SOLVENT' 文件中读取隐式溶剂模型的详细参数, 'IN.SOLVENT' 文件的详细内容如下:

```
DIELECTRIC_CONST = epsilon0
! epsilon0 代表溶剂的介电常数
SURFACE_TENSION = sigma
! sigma 是空腔的表面能 dyn/cm。
! 可以用来表示溶质/溶剂的范德华相互作用或作为拟合参数使用。
RHOMAX_DIELECTRIC = cut1
! 默认值为 0.005 (electron/Bohr3), 用于控制 epsilon(rho_e)。
! 当 rho_e > RHOMAX_DIELECTRIC 时, epsilon=1
RHOMIN_DIELECTRIC = cut2
! 默认值为 0.0001, 用于控制 epsilon(rho_e)。
! 当 rho_e < RHOMIN_DIELECTRIC 时, epsilon=epsilon0
! 当 rho_e 从 cut1 变化到 cut2 时, 介电常数从 1 变化到 epsilon0
! rho_e 的选择将由下面的 DIELECTRIC_MODEL 控制。
DIELECTRIC_MODEL = SCF_CHARGE / ATOM_CHARGE /
EXP_CHARGE / AEXP_CHARGE
! 该参数定义了 rho_e (与 cut1 和 cut2 一起), 用于控制介电常数。
! SCF_CHARGE: rho_e 使用 SCF 计算出的电子电荷密度 (默认)
! ATOM_CHARGE: rho_e 使用赝势文件中的中性原子电荷密度之和
! (每个原子都乘以一个前置因子 param1)。
! 我们建议在大多数计算中使用这个选项
```

```

! EXP_CHARGE: 对于每个原子的  $\rho_e$ , 使用指数形式  $param2*exp(-r/param3)$ 。
!           AEXP_CHARGE: 使用中性原子电荷+指数形式电荷
param1*rho_atom(r)+param2*exp(-r/param3)
! 注意, 为了保持稳定, 特别是对于 JOB=RELAX, 我们建议使用
! ATOM_CHARGE, EXP_CHARGE, 或 AEXP_CHARGE.
PARAM_CHARGE.1 = param1,param2,param3
PARAM_CHARGE.2 = param1,param2,param3
! 数字 1,2,.. 必须与关键词 IN.PSP(i) 的顺序保持一致
! 每一行必须始终有 3 个数, 即使一些没有用到。
RHOMAX_CAVITY = cut11
! 默认值, 0.005 (electron/Bohr3), 用于控制
! 溶质分子的空腔 (cavity)
RHOMIN_CAVITY = cut22
! 默认值, 0.0001, 用于控制溶质分子的空腔。
! 该空腔在 cut11 内创建 (当  $\rho > cut11$ )。
! 表面的厚度, 由 cut11 到 cut22 控制。
! (当  $\rho < cut22$  时, 空腔 (cavity) 消失。
! 注意, 空腔 (cavity) 总是由 SCF 计算的
! 价电子电荷密度来判断。
POISSON_BOLTZMANN = T/F
! 用于控制是否考虑线性泊松-玻尔兹曼方程
! 如果为 T, 还需要以下参数:
! RHOMAX_DEBY, RHOMIN_DEBY, DEBY_AKK0.
DEBY_AKK0 = akk0
! 线性泊松-玻尔兹曼方程中的反德拜长度 (inverse deby length) 平方
! 单位: 1/Bohr2,
! 默认为 0。注:  $akk_0 = akk_b^2 = e^2 * \sum_i N_i Z_i^2 / kT / \epsilon(0)$ 。
! 其中,  $N_i$  是溶剂中自由离子  $i$  的浓度,
!  $Z_i$  是自由离子电荷,
!  $kT$  是温度能量。
! 例如, 室温下,
! 在  $\epsilon_0=80$  的水中,
! 当离子浓度为 0.1Mol 时,  $akk_0 = 0.036/Bohr^2$ 。
! 大的  $akk_0$ , 会有强烈的离子屏蔽 (ionic screening)。
! 小的值对应弱的 (更长的长度) 屏蔽。

```

```

! 注意, 当  $akk_0 = 0$  时, 将不考虑泊松-玻尔兹曼方程
! 当  $akk_0 > 0$  时, 将有泊松-玻尔兹曼方程:
!  $\nabla[\epsilon(r)\nabla\phi(r)] - \epsilon_0 * k^2(r)\phi(r) = -4\pi(\rho_{solute} - \rho_{ion})$ 
!  $RHOMAX\_DEBY = cut111$ , 默认为 0.005,
! 用来控制泊松-玻尔兹曼方程中  $k^2(r)$  的开启。
! 当  $\rho_e > cut111$  时,  $k^2(r) = 0$ 。
RHOMAX_DEBY = cut111
! 默认值, 0.005. (electron/Bohr3).
RHOMIN_DEBY = cut222
! 默认值, 0.0001. cut111 和 cut222
! 用来控制泊松-玻尔兹曼方程中  $k^2(r)$  的开启。
! 当  $\rho_e < cut222$ ,  $k^2(r) = akk_0$ 。
! 如果需要将自由离子屏蔽效应放在
! 远离表面或溶质分子的地方,
! 可以设置 RHOMAX_DEBY, RHOMIN_DEBY
! 小于 RHOMAX_DIELECTRIC, RHOMIN_DIELECTRIC。
! 注意, 这里使用的是 DIELECTRIC_MODEL 描述的  $\rho_e$ 。
POISSON_MIX_SCHEME = LINEAR/PULAY (必须全部大写)
! 默认为 LINEAR。这是用来控制使用哪种方案
! 求解具有空间变化介电函数的泊松方程。
! 我们使用了一个迭代方案, 该方案生成了一个极化电荷,
! 并将极化电荷与之前的 steps 混合。
! 可以使用 LINEAR, PULAY 混合方案。
! 但是除非迭代不收敛, 否则应该使用
! 简单的 LINEAR (默认) 混合方案。
! 通常该选项不需要。
POISSON_MIX_COEFF = param (0.5 默认值)
! 上述混合方案中的混合参数. Smaller
! 这个值越小, 越稳定, 但越慢。
! 通常该选项不需要。
POISSON_ERROR = error (1.E-10 默认值)
! 泊松方程迭代的收敛精度和停止标准。
! 通常该选项不需要。

```

对于水, 建议设置为:  $dielectric\_const=78$ ,  $surface\_tension=50$ ,  $pressure=-0.35$ ,  $rhomax\_dielectric=0.005$ ,  $rhomin\_dielectric=0.0001$ 。相关信息参考文献: *J. Chen. phys. 136, 064102.*

### 2.4.9 IN.TDDFTOPT 文件

如果  $JOB = TDDFT$  且设置  $IN.TDDFTOPT = T$  时, 从 ‘ $IN.TDDFTOPT$ ’ 文件中读取额外有关  $TDDFT$  计算的参数, 在 ‘ $IN.TDDFTOPT$ ’ 文件中, 可以设置:

1.  $OUT.MDDIPOLE.RSPACE=T/F$ , 默认为  $T$ 。

如果设置为  $T$ , 则输出每个时间步长的实空间偶极矩到 ‘ $MDDIPOLE.RSPACE$ ’ 文件中。

2.  $OUT.MDDIPOLE.KSPACE=T/F$ , 默认为  $F$ 。

如果设置为  $T$ , 则输出每个时间步长的  $G$ -space 偶极矩到 ‘ $MDDIPOLE.KSPACE$ ’ 文件中。

3.  $TDDFT\_SEED$ , 默认为  $12345$ 。

用于初始化波函数和速度的随机种子。如果  $TDDFT\_SEED = -1$ , 随机种子将使用系统时间进行设置。如果没有设置, 将使用默认的  $12345$ 。

4. 外场形式除了通过关键词  $TDDFT\_SAPCE$  和  $TDDFT\_TIME$  设置外, 还可以通过在 ‘ $IN.TDDFTOPT$ ’ 文件中设置关键词  $TD\_EFIELD$  或  $TD\_EFIELD\_LIST\_*$  来输入外部势。详细情况如下:

(单位:  $energy$ -Hartree,  $coordinates$ -fractional in  $[0,1]$ ,  $time$  — fs)

```

TD_EFIELD=efield_type num_pars pars_list
TD_EFIELD_LIST_1=efield_type num_pars pars_list
TD_EFIELD_LIST_2=efield_type num_pars pars_list
TD_EFIELD_LIST_3=efield_type num_pars pars_list
...
TD_EFIELD_LIST_20=efield_type num_pars pars_list

---E(r,t)-----#---[efield_type num_pars pars_list]-----#
E(r)=(x-x0)*Ex      [nontd_linear_x 4 x0,y0,z0,Ex]
E(r)=(y-y0)*Ey      [nontd_linear_y 4 x0,y0,z0,Ey]
E(r)=(z-z0)*Ez      [nontd_linear_z 4 x0,y0,z0,Ez]
E(r)=Er*sqrt((x-x0)^2+(y-y0)^2+(z-z0)^2)^order,E(r)=Emax if E(r)>Emax
                    [nontd_well_poly 6 x0,y0,z0,order,Er,Emax]
-----#

E(r,t)=(x-x0)*Ex*delta(t-t0)
                    [td_kick_x 5 x0,y0,z0,Ex,t0]
E(r,t)=(y-y0)*Ey*delta(t-t0)
                    [td_kick_y 5 x0,y0,z0,Ey,t0]

```

```

E(r,t)=(z-z0)*Ez*delta(t-t0)
      [td_kick_z 5 x0,y0,z0,Ez,t0]
-----#
E(r,t)=(x-x0)*Ex*exp(-(t-t0)**2/sigma**2)
      [td_gaussian_x 6 x0,y0,z0,Ex,sigma,t0]
E(r,t)=(y-y0)*Ey*exp(-(t-t0)**2/sigma**2)
      [td_gaussian_y 6 x0,y0,z0,Ey,sigma,t0]
E(r,t)=(z-z0)*Ez*exp(-(t-t0)**2/sigma**2)
      [td_gaussian_z 6 x0,y0,z0,Ez,sigma,t0]
-----#
E(r,t)=(x-x0)*Ex*exp(-(t-t0)**2/sigma**2)*sin(w*t+k*z+phi)
      [td_gaussian_sin_xz 9 x0,y0,z0,Ex,sigma,t0,w,k,phi]
E(r,t)=(y-y0)*Ey*exp(-(t-t0)**2/sigma**2)*sin(w*t+k*z+phi)
      [td_gaussian_sin_yz 9 x0,y0,z0,Ey,sigma,t0,w,k,phi]
E(r,t)=(x-x0)*Ex*exp(-(t-t0)**2/sigma**2)*sin(w*t+k*y+phi)
      [td_gaussian_sin_xy 9 x0,y0,z0,Ex,sigma,t0,w,k,phi]
E(r,t)=(z-z0)*Ez*exp(-(t-t0)**2/sigma**2)*sin(w*t+k*y+phi)
      [td_gaussian_sin_zy 9 x0,y0,z0,Ez,sigma,t0,w,k,phi]
E(r,t)=(y-y0)*Ey*exp(-(t-t0)**2/sigma**2)*sin(w*t+k*x+phi)
      [td_gaussian_sin_yx 9 x0,y0,z0,Ey,sigma,t0,w,k,phi]
E(r,t)=(z-z0)*Ez*exp(-(t-t0)**2/sigma**2)*sin(w*t+k*x+phi)
      [td_gaussian_sin_zx 9 x0,y0,z0,Ez,sigma,t0,w,k,phi]
-----#
E(r,t)=(x-x0)*Ex*cos(w*t+k*z+phi)
      [td_cos_xz 7 x0,y0,z0,Ex,w,k,phi]
E(r,t)=(y-y0)*Ey*cos(w*t+k*z+phi)
      [td_cos_yz 7 x0,y0,z0,Ey,w,k,phi]
E(r,t)=(x-x0)*Ex*cos(w*t+k*y+phi)
      [td_cos_xy 7 x0,y0,z0,Ex,w,k,phi]
E(r,t)=(z-z0)*Ez*cos(w*t+k*y+phi)
      [td_cos_zy 7 x0,y0,z0,Ez,w,k,phi]
E(r,t)=(y-y0)*Ey*cos(w*t+k*x+phi)
      [td_cos_yx 7 x0,y0,z0,Ey,w,k,phi]
E(r,t)=(z-z0)*Ez*cos(w*t+k*x+phi)
      [td_cos_zx 7 x0,y0,z0,Ez,w,k,phi]

```

### 2.4.10 IN.OCC\_T 文件

如果  $JOB = TDDFT$  且设置  $IN.OCC\_T = T$  时, 从 ‘ $IN.OCC\_T$ ’ 文件 (当  $SPIN = 2$  时, 还有 ‘ $IN.OCC\_T2$ ’ 文件) 中读取含时  $occ(t)$  修正。

$IN.OCC\_T$  的内容如下:

```
nline, nkpt
**** kpt=1 ****
Istate, iformula, a1,a2,a3,a4,a5
Xxxxx
nlines
**** kpt= 2 ****
Istate, iformula, a1, a2, a3, a4
Xxxxx
```

如下示例:

```
2, 2
*** kpt=1 ***
1, 1, 0.1, -1., 0., 0, 0
3, 1, 0.1, -1., 0., 0., 0.
****kpt=2 ****
1, 1, 0.1, -1., 0., 0, 0
3, 1, 0.1, -1., 0., 0., 0.
```

$nline$  表示有多少个态 (带) 需要含时  $occ(t)$  修正。  $Nkpt$  是  $K$  点的数量。

$istate$  表示某个  $band$  的索引 ( $psi\_istate$ ), 其需要含时  $occ(t)$  修正。

$Iformula$  表示使用不同的公式。其中  $a1, a2, a3, a4, a5$  是五个参数。

一共有 2 个公式, 如下:

$Iformula=1$

对于  $time < a1$ :  $Occ(t, istate) = occ(0, istate) + (time/a1) * a2$

对于  $time \geq a1$ :  $Occ(t, istate) = occ(0, istate) + a2$

$Iformula=2$

对于  $time < a1$ ,  $Occ(t, istate) = occ(0, istate) + (1 - \cos(\pi * time / a1 / 2) ** 2) * a2$

对于  $time \geq a1$ :  $Occ(t, istate) = occ(0, istate) + a2$

所以, 此时  $a3, a4, a5$  永远不会被用到。

$occ(i)$ 的这种变化是用来描述一些电子态被突然从某些特定的态移除(或增加)到系统中。它与 *IN.OCC* 的使用不同。在 *IN.OCC* 中,提出了一个自洽的解决方案,使得一些态不是按照费米-狄拉克分布实现态的占据或空态。但是 *IN.OCC* 的解决方案是在  $H(N-1)$  (移走一个电子)或  $H(N+1)$  (增加一个电子)的哈密顿量中占据 *pure* 本征态。使用 *IN.OCC\_T* 时,可能是原来的  $H(N)$  本征态 *psi\_istate* 被移除,因此在  $H(N-1)$ , 被移除的(或仍被占据)的态可能不是  $H(N-1)$  的本征态(但它们可能近似  $H(N)$  的本征态,如果参数 *a1* 足够短)。

# 第三章 输出文件

## 3.1 标准输出

标准 (屏幕) 输出包含自洽场计算过程的所有信息, 不便于阅读, 一般很少查看。如果使用: ‘*mpirun -np 4 PWmat > output*’ 运行作业, 标准输出将被存储在 ‘*output*’ 文件中。

## 3.2 REPORT

‘*REPORT*’ 文件为日志文件, 它包含了很多有用的信息, 且格式简洁。在 ‘*REPORT*’ 开始的部分首先会给出所有关键词设置, 包括用户自定义参数和程序默认值; 接着输出计算所用到的所有 *k* 点信息; 然后输出自洽计算迭代信息; 最后输出计算结果, 包括总能、本征能量等。

它具有以下格式, 相应的解释以蓝色字体表示:

```
1 4
PRECISION = AUTO
JOB = RELAX
IN.PSP1 = Si.SG15.PBE.UPF
IN.ATOM = atom.config
CONVERGENCE = EASY
ACCURACY = NORM
RELAX_DETAIL = 1 200 0.10000E-01 0 0.00000E+00 -0.10000E-02
VFF_DETAIL = 1 500 0.50000000E-02 30.00000 4.00000 0.00000 1.00000
EGG_DETAIL =          3          3          3
IN.RELAXOPT = F
SPIN = 1
```

```
CONSTRAINT_MAG = 0
QIJ_DETAIL = 0 1
PWSCF_OUTPUT = F
Ecut = 50.0000000000000
Ecut2 = 200.0000000000000
Ecut2L = 200.0000000000000
EcutP = 50.0000000000000
N123      =    36    36    36
NS123     =    70    70    70
N123L     =    36    36    36
MP_N123 =8 8 8 0 0 0
STRESS_CORR = 0.100000E+01 0.000000E+00 0.200000E+01 0.000000E+00
XCFUNCTIONAL = PBE
HSE_DETAIL   = 1.00000000 1 0.00000000 6 1 1
RELAX_HSE    = 20 0.50000E-01 2
VDW = NONE
LONDON_S6 = 0.000000000000000E+000
LONDON_C6(1) = -1.000000000000000
LONDON_RCUT = 0.000000000000000E+000
DFTD3_S6 = 1.000000000000000
DFTD3_RS6 = 1.217000000000000
DFTD3_S18 = 0.722000000000000
DFTD3_RS18 = 1.000000000000000
DFTD3_ALPHA6 = 14.0000000000000
DFTD3_VERSION = 3
DFTD3_3BODY = T
COULOMB = 0
IN.WG = F
OUT.WG = T
IN.RHO = F
OUT.RHO = T
IN.VR = F
OUT.VR = T
IN.VEXT = F
OUT.VATOM = F
OUT.REAL.RHOWF_SP = 0
```

```
OUT.FORCE = T
OUT.STRESS = F
IN.SYMM = T
NUM_KPT = 29
CHARGE_DECOMP = F
ENERGY_DECOMP = F
IN.SOLVENT = F
NUM_ELECTRON = 8.000000000000000
IN.NONSCF = F
NUM_BAND = 14
WG_ERROR = 1.000000000000000E-004
E_ERROR = 2.176910881600000E-005
RHO_ERROR = 5.000000000000000E-005
RHO_RELATIVE_ERROR = 7.000000000000001E-002
FORCE_RELATIVE_ERROR = 0.000000000000000E+000
SYS_TYPE = 1
IN.OCC = F -1
IN.CC = F
IN.OCC_ADIA = F
SCF_ITER0_1 = 6 4 3 0.0000 0.02500 1
SCF_ITER0_2 = 94 4 3 1.0000 0.02500 1
SCF_ITER1_1 = 40 4 3 1.0000 0.02500 1
NONLOCAL = 2
RCUT = 3.200000000000000
IN.PSP_RCUT1 = 3.200000000000000
MD_VV_SCALE = 100
LDAU_PSP1 = -1 2.721138638331097E-009 2.721138638331097E-
009 eV
NUM_BLOCKED_PSI = F
WF_STORE2DISK = 0
NUM_DOS_GRID = 4000
NMAP_MAX = 50000
KERK_AMIN = 0.300000000000000
KERK_AMIX = 0.400000000000000
KERK_AMIX_MAG = 1.000000000000000
KERK_BMIX = 0.500000000000000
```

```

LDAU_MIX = 0.7000000000000000
PULAY_WEIGHT_SPIN = 1.0000000000000000
PULAY_WEIGHT_NS = 1.0000000000000000
OUT.MLMD = F
NUM_MPI_PER_GPU = 1

```

```

-----
total number of K-point:          29
0.00000    0.00000    0.00000    0.00195
-0.07653    0.07653    0.07653    0.01562
-0.15305    0.15305    0.15305    0.01562
-0.22958    0.22958    0.22958    0.01562
-0.30611    0.30611    0.30611    0.00781
0.00000    0.00000    0.15305    0.01172
-0.07653    0.07653    0.22958    0.04688
-0.15305    0.15305    0.30611    0.04688
-0.22958    0.22958    0.38263    0.04688
-0.30611    0.30611    0.45916    0.04688
-0.38263    0.38263    0.53568    0.04688
-0.45916    0.45916    0.61221    0.02344
0.00000    0.00000    0.30611    0.01172
-0.07653    0.07653    0.38263    0.04688
-0.15305    0.15305    0.45916    0.04688
-0.22958    0.22958    0.53568    0.04688
-0.30611    0.30611    0.61221    0.02344
0.00000    0.00000    0.45916    0.01172
-0.07653    0.07653    0.53568    0.04688
-0.15305    0.15305    0.61221    0.02344
0.00000    0.00000    0.61221    0.00586
0.00000    0.15305    0.30611    0.04688
-0.07653    0.22958    0.38263    0.09375
-0.15305    0.30611    0.45916    0.04688
0.00000    0.15305    0.45916    0.04688
-0.07653    0.22958    0.53568    0.09375
-0.15305    0.30611    0.61221    0.04688
0.00000    0.15305    0.61221    0.02344
0.00000    0.30611    0.61221    0.01172

```

```

-----
*****
***** end of etot.input report *****
以上内容相当于是 etot.input 的长版本，可以复制到 etot.input 中
minimum n1,n2,n3 from Ecut2
      32.668      32.668      32.668
minimum n1L,n2L,n3L from Ecut2L
      32.668      32.668      32.668
*****
Weighted average num_of_PW for all kpoint=          1614.291
*****

E_Hxc(eV)          -50.3360515430143
E_ion(eV)          -70.7758020324849
E_Coul(eV)         15.7159812114520
E_Hxc+E_ion(eV)   -121.111853575499
NONSCF      1          AVE_STATE_ERROR= 0.2502E+01
NONSCF      2          AVE_STATE_ERROR= 0.1139E+00
NONSCF      3          AVE_STATE_ERROR= 0.7470E-02
NONSCF      4          AVE_STATE_ERROR= 0.2787E-03
NONSCF      5          AVE_STATE_ERROR= 0.1178E-04
iter= 7 ave_lin= 3.5 iCGmth= 3
iter: SCF 迭代的步数; ave_line:CG 迭代步数;
Ef(eV) = 0.7661625E+01 费米能级
err of ug = 0.5951E-07 波函数的收敛精度: |(H - e)ug|.
dv_ave, drho_tot = 0.0000E+00 0.1150E+00
E_tot = -.21438186533335E+03 -.2144E+03
-----
...
-----
iter= 13 ave_lin= 2.0 iCGmth= 3
iCGmth: 求解波函数的方法: 3, CG, 2: DIIS
Ef(eV) = 0.7534412E+01
err of ug = 0.3069E-05
dv_ave, drho_tot = 0.7833E-03 0.8271E-04
|Vin - Vout| 和 |rhoin - rhoout| 在 SCF (a.u) 中的误差
E_tot = -.21450877234593E+03 -.6187E-05

```

总能量 (单位 eV), 总能量的误差  $E_{this-step} - E_{last-step}$  (eV)

-----  
 $E\_Fermi(eV) = 7.53441246287097$   
 -----

$E_f(eV) = 0.7534412E+01$

$dvE, dvE(n)-dvE(n-1) = 0.6136E-06 \text{ } -.6254E-06$

$dvE = \int |V_{in} - V_{out}| * rho(r) dr \text{ (a.u)}$

$dv\_ave, drho\_tot = 0.7833E-03 \text{ } 0.8271E-04$

$err \text{ of } ug = 0.3069E-05$   
 -----

$ending\_scf\_reason = tol \text{ } Etot\_err \text{ } 2.176910881600000E-005$

$Ewald = -.22851918665832E+03 \text{ } Ewald \text{ energy (eV)}$

$Alpha = -.82589820281155E+01 \text{ } Pseudopotential \text{ Alpha energy (eV)}$

$E\_extV = 0.000000000000000E+00 \text{ } 0.0000E+00$

由于外部势而产生的能量:  $\int V_{ext}(r) * rho(r) dr$  (eV)

$E\_NSC = 0.17584653226505E+02 \text{ } -.1047E-01 \sum_i occ(i) * eigen(i), \text{ (eV)}$

$E[-rho * V\_Hxc] = 0.55177198633373E+02 \text{ } 0.1047E-01$

$\int V_{Hxc}(r) * rho(r) dr, V_{Hxc}: \text{ Hartree 交换关联势 (eV)}$

$E\_Hxc = -.50492455446920E+02 \text{ } -.5492E-02 \text{ Hartree 交换关联能总和 (eV)}$

$-TS = -.72446553375796E-07 \text{ } -.3101E-09 \text{ occupation entropy term (eV)}$

$E\_tot(eV) = -.21450877234593E+03 \text{ } -.6187E-05$

总能, 以及总能误差  $E_{tot}(thisstep) - E_{tot}(lastSCFstep)$  (eV)

$E\_tot(Ryd) = -.15766104099826E+02 \text{ } -.2274E-06$   
 -----  
 -----

$occup \text{ for: } kpt=1, spin=1, m=(totN/2-2, totN/2+2) \text{ } 1.000 \text{ } 1.000 \text{ } 1.000 \text{ } 0.000 \text{ } 0.000$

$eigen(eV) \text{ for: } kpt=1, spin=1, m=(totN/2-2, totN/2+2) \text{ } 7.245 \text{ } 7.245 \text{ } 7.245 \text{ } 9.802$

$9.802$   
 -----  
 -----

$E\_Hart, E\_xc, E\_ion = 0.15028296881420E+02$

$-.65520752328340E+02 \text{ } -.62726190797084E+02$

$E\_Hart: \text{ 库仑相互作用能量 (eV)}$

$E\_Hxc + E\_ion = -.11321864624400E+03$

$E\_kin + E\_nonloc = 0.13548804265696E+03$

$E\_rhoVext, E\_IVext = 0.000000000000000E+00 \text{ } 0.000000000000000E+00$

$E_{rhoVext} = \int V_{ext} * rho * dr, E_{IVext} = Ion - V_{ext} \text{ energy (eV)}$

```

E_psiV,E_dDrho =-.11790779330926E+03 0.00000000000000E+00
E_dDrho =  $\sum_i D_{j1j2} * \langle \beta_{j1} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \beta_{j2} \rangle$  (eV)
ave(vtot):v0 =-.89820491030616E+01 v0: (eV).  $E_{\psi V} = \int \rho * V_{tot} * dr$  (eV)
ave(V_ion_s(or p,d))=ave(V_Hatree)=0; ave(Vtot)=ave(V_xc)=v0
-----
**
**
RESULT: atom_move_step, E_tot:    0    -0.214508772345929E+03
**** finished input atom config calc. ****
**** following are atomic relaxation ****
**
**
force\_max,stress .lt. tolforce,tol\_stress finished
*****
Eigen energies are values after setting ave(Vtot)=0”
For Vtot=V_ion+V_Hartree+V_xc, and
ave(V_ion+V_Hatree)=0, ave(V_xc).ne.0: E=E+v0
*****
iisllda,kpt=  1,  1  0.000000  0.000000  0.000000  kpoint in xyz unit
err of each states, A.U
0.573674E-04  0.215818E-04  0.218771E-04  0.234885E-04  0.133999E-04
0.135147E-04  0.137877E-04  0.312014E-04  0.322240E-04  0.308460E-04
0.941030E-04  0.297856E-04  0.262598E-04  0.298091E-04
eigen energies, in eV
-4.699596      7.245389      7.245391      7.245395      9.801827
9.801834      9.801837      10.593119     14.861113     14.861115
15.189885     18.458619     18.458622     18.458625
*****
*****
...
*****
*****
iisllda,kpt=  1, 29 0.000000  0.306106  0.612211  kpoint in xyz unit
err of each states, A.U
0.471671E-04  0.471350E-04  0.449899E-04  0.449497E-04  0.463574E-04
0.412857E-04  0.499375E-04  0.499620E-04  0.315688E-04  0.404333E-04

```

```

0.960614E-04  0.962922E-04  0.470290E-03  0.637003E-03
eigen energies, in eV
-0.391756      -0.391756      3.413886      3.413891      11.472384
11.472387      12.224273      12.224277      17.739918      17.739925
20.202989      20.202993      23.588241      23.588244
*****
total computation time (sec)=          9

```

### 3.3 RELAXSTEPS

当  $JOB = RELAX / NEB / DIMER$  时，计算中每个离子步的信息输出在 ‘RELAXTEPS’ 文件中，包括受力、总能等。‘RELAXTEPS’ 文件不会被覆盖，计算过程中信息会不间断的追加输出在末尾。一个典型的 ‘RELAXSTEPS’ 文件如下：

```

It= 0 NEW E= -0.7526919500493E+03 Av_F= 0.17E+00 M_F= 0.32E+00 dE=.4E-04 dRho=.4E-03 SCF= 4
dL=-.70E-01 p*F=-0.38E-01 p*F0=-0.77E-01 Fch= 0.10E+01
It= 1 CORR E= -0.7527130487491E+03 Av_F= 0.18E+00 M_F= 0.37E+00 dE=.3E-04 dRho=.2E-03 SCF= 3
dL=-.14E+00 p*F=-0.23E-02 p*F0=-0.77E-01 Fch= 0.10E+01
It= 2 NEW E= -0.7527421363137E+03 Av_F= 0.10E+00 M_F= 0.20E+00 dE=.5E-04 dRho=.9E-03 SCF= 2
dL=0.49E-01 p*F=-0.19E-01 p*F0=-0.51E-01 Fch= 0.10E+01
It= 3 CORR E= -0.7527473988358E+03 Av_F= 0.12E+00 M_F= 0.23E+00 dE=.7E-05 dRho=.3E-03 SCF= 2
dL=0.78E-01 p*F= 0.80E-03 p*F0=-0.51E-01 Fch= 0.10E+01

```

**It:** 离子步数。

**NEW:** 新的最小化搜索方向。搜索方向已经改变。表示该离子步进行的是沿新方向的优化。

**CORR:** 最小化搜索过程中的一个中间离子步 (修正步)。它的搜索方向与上一步相同。注意，该试探离子步 (*trial step*) 的能量可能比前一步高。因此，只使用 **NEW** 离子步的能量检查收敛性。

**E:** 该离子步的总能，单位为 eV；

**Av\_F, M\_F:** 该离子步的平均和最大原子受力 (eV/Å)；

**Av\_e:** 该离子步的平均应力 (eV/NATOM), *Natom* 是原子总数；

**dE:** 该离子步 *SCF* 迭代的总能误差。注意，这不是当前离子步与上一离子步之间的总能误差。

**dRho:** 该离子步 *SCF* 迭代的电荷密度误差。

**SCF:** 该离子步的自洽迭代步数。

**dL**: 该离子步的  $|R - R(\text{new\_initial})|$  (原子单位 Bohr)。  $R(\text{new\_initial})$  为当前最小化搜索方向的初始原子位置。

**p\*F**: 该离子步投影到搜索方向的力。注意, 最小化的目的是使  $p * F$  为 0 (它使用  $p * F$  的线性插值), 以预测下一步的  $dL$ 。

**p\*FO**: 与  $p * F$  相同, 但是使用  $R(\text{new\_initial})$  的力。

**Fch**: 力收敛情况检查, 计算公式为  $dL * (F + F_0)/2/dE$ ,  $F$  是当前位置的力,  $F_0$  是  $R(\text{new\_initial})$  的初始力。  $dE$  是当前能量减去新搜索方向开始的初始能量。  $Fch = 1$  表示所有的计算都是准确的。注意, 对于单精度计算,  $dE$  通常不如  $dL * (F + F_0)/2$  精确, 所以  $Fch$  有可能不等于 1

当使用 HSE 泛函进行弛豫时, RELAXSTEPS 如下所示:

```

1 hse= 1 HSE E= -0.3021519099504E+05 Av_F= 0.49E-01 M_F= 0.20E+00 dE=.3E-01 dRho=.5E-03 SCF=40
2 It= 0 TRIAL E= -0.3021525446280E+05 Av_F= 0.22E-01 M_F= 0.12E+00 dE=.2E-02 dRho=.1E-02 SCF= 6
dL=0.30E-01 p*F=-0.10E-01 p*FO=-0.27E-01 Fch= 0.10E+01
3 It= 1 CORR E= -0.3021527108036E+05 Av_F= 0.20E-01 M_F= 0.84E-01 dE=.6E-03 dRho=.2E-02 SCF= 3
dL=0.49E-01 p*F= 0.42E-03 p*FO=-0.27E-01 Fch= 0.11E+01
...
15 It= 13 TRIAL E= -0.3021529742117E+05 Av_F= 0.21E-02 M_F= 0.66E-02 dE=.4E-04 dRho=.5E-04 SCF= 3
dL=-.48E-02 p*F=-0.15E-03 p*FO=-0.14E-02 Fch= 0.12E+01
17 hse= 2 HSE E= -0.3021523919362E+05 Av_F= 0.57E-02 M_F= 0.35E-01 dE=.3E-02 dRho=.3E-04 SCF=26
18 It= 0 TRIAL E= -0.3021525066203E+05 Av_F= 0.42E-02 M_F= 0.18E-01 dE=.8E-02 dRho=.2E-02 SCF= 3
dL=0.10E-01 p*F= 0.46E-04 p*FO=-0.31E-02 Fch= 0.82E+01
19 It= 1 CORR E= -0.3021523932495E+05 Av_F= 0.43E-02 M_F= 0.19E-01 dE=.2E-03 dRho=.3E-03 SCF= 3
dL=0.98E-02 p*F=-0.10E-04 p*FO=-0.31E-02 Fch= 0.94E-01
...

```

新的词条是 ‘HSE’。表示在当前迭代中, PWmat 将使用 HSE 泛函进行弛豫。

### 3.4 NEB.BARRIER

当  $JOB = NEB$  时, 每个原子弛豫步的所有 Images 的能量、间距、夹角信息会输出在 ‘NEB.BARRIER’ 文件中。‘NEB.BARRIER’ 文件不会被覆盖, 计算过程中信息会不间断的追加输出在末尾。从该文件可知每一离子步的势垒数据。它的格式如下:

```

iter= 19 Etot(eV),dist(Bohr),angle(cos(th))
0 -0.75306186045042E+03 0.504486E+00 0.000000E+00
1 -0.75305820517778E+03 0.520270E+00 0.944578E+00
2 -0.75304052843358E+03 0.530724E+00 0.846617E+00
3 -0.75296036069356E+03 0.526520E+00 0.355627E+00
4 -0.75266754347227E+03 0.517507E+00 0.883061E+00
5 -0.75234053674623E+03 0.512514E+00 0.961894E+00

```

```

6 -0.75234044035416E+03 0.517438E+00 0.961928E+00
7 -0.75266732167841E+03 0.526413E+00 0.883176E+00
8 -0.75296021410969E+03 0.530651E+00 0.356206E+00
9 -0.75304050727950E+03 0.520291E+00 0.846314E+00
10 -0.75305820226225E+03 0.504589E+00 0.944466E+00
11 -0.75306185743092E+03 0.000000E+00 0.000000E+00

```

上述示例意味着共插入 10 个 *Images*, 0 和 11 代表初态结构和末态结构。其中第二列 *Etot*(eV) 代表各 *Image* 的总能。*Dist*(Bohr) 表示相邻 *Images* 之间的距离 (即 *Image* 和 *Image+1* 之间)。对于良好的 *NEB* 计算, 距离应该大致相同。*Angle*( $\cos(\theta)$ ) 是两条连线  $R(\text{image} + 1) - R(\text{image})$  和  $R(\text{image}) - R(\text{image} - 1)$  之间的夹角的余弦值  $\cos\theta$ 。对于良好的 *NEB* 计算, 只要  $\cos\theta$  在势垒高度附近接近于 1, 结果就应该没有什么问题。*Iter*=19 意味着这是第 19 个离子步的结果。在 *NEB.BARRIER* 中, 输出了每步弛豫迭代的结果。

### 3.5 MDSTEPS

当 *JOB* = *MD* / *TDDFT* / *NAMD* 时, 每一个离子步的信息输出在 '*MDSTEPS*' 文件中, 包括总能、势能、动能、温度等信息。'*MDSTEPS*' 文件不会被覆盖, 计算过程中信息会不间断的追加输出在末尾。它的格式如下:

对于 *NVE* 和 *NVT* 系综:

```

Iter(fs)= 0.100000E+01 Etot,Ep,Ek(eV)= -0.1698558736E+05 -0.1699177467E+05
0.6187317043E+01 Temp(K)= 598.34048 aveTemp(K)= 598.34048 dE= -.46E-03
dRho= 0.35E-03 SCF= 8 dL= 0.14E-01 Fcheck= 0.106E+01
Iter(fs)= 0.200000E+01 Etot,Ep,Ek(eV)= -0.1698558872E+05 -0.1699171678E+05
0.6128058892E+01 Temp(K)= 592.60996 aveTemp(K)= 595.47522 dE= 0.37E-04
dRho= 0.42E-03 SCF= 5 dL= 0.14E-01 Fcheck= 0.103E+01
Iter(fs)= 0.300000E+01 Etot,Ep,Ek(eV)= -0.1698559089E+05 -0.1699161871E+05
0.6027821480E+01 Temp(K)= 582.91656 aveTemp(K)= 591.28900 dE= -.16E-03
dRho= 0.51E-03 SCF= 5 dL= 0.14E-01 Fcheck= 0.102E+01
...

```

*Iter* 是以 *fs* 为单位的模拟时间。

*Etot* 是以 eV 为单位的总能量 (*DFT* 能量加上动能)。

**$E_p$**  是以 eV 为单位的势能 (即 *DFT energy*)。

**$E_k$**  是以 eV 为单位的动能。

**$Temp$**  是由  $E_k$  计算出来的温度, 单位为  $K$ 。

**$aveTemp$**  是平均温度, 单位为  $K$ 。

**$dE$**  是 *SCF* 迭代中的  $E(n) - E(n - 1)$ , 单位为 eV。

**$drho$**  是 *SCF* 迭代中的  $|rho_{in} - rho_{out}|$  相对误差。

***SCF*** 是当前 *MD step* 的 *SCF* 迭代次数。

对于 *NPT* 系综:

```
Iter(fs)= 0.100000E+01 Etot,Ep,Ek(eV)= -0.1698570268E+05 -0.1699177647E+05
0.6073782319E+01 Temp(K)= 587.36118 aveTemp(K)= 587.36118 Press(Hartree/bohr^3)=
0.75287E-05 aveP(Hartree/bohr^3)= 0.75287E-05 dE= -.52E-03 dRho= 0.35E-03 SCF= 8
dL= 0.14E-01 Fcheck= 0.116E+01
Iter(fs)= 0.200000E+01 Etot,Ep,Ek(eV)= -0.1698575833E+05 -0.1699172623E+05
0.5967897923E+01 Temp(K)= 577.12169 aveTemp(K)=582.24144 Press(Hartree/bohr^3)=
0.72836E-05 aveP(Hartree/bohr^3)= 0.74061E-05 dE= -.89E-03 dRho= 0.82E-03 SCF= 4
dL= 0.14E-01 Fcheck=0.116E+01
Iter(fs)= 0.300000E+01 Etot,Ep,Ek(eV)= -0.1698579068E+05 -0.1699163917E+05
0.5848493662E+01 Temp(K)= 565.57478 aveTemp(K)=576.68589 Press(Hartree/bohr^3)=
0.82208E-05 aveP(Hartree/bohr^3)= 0.76777E-05 dE= 0.33E-03 dRho= 0.44E-03 SCF= 5
dL= 0.14E-01 Fcheck=0.112E+01
...
```

**$Iter$**  是以  $fs$  为单位的模拟时间。

**$E_{tot}$**  是以 eV 为单位的总能量 (*DFT* 能量加上动能)。

**$E_p$**  是以 eV 为单位的势能 (即 *DFT energy*)。

**$E_k$**  是以 eV 为单位的动能。

**$Temp$**  是由  $E_k$  计算出来的温度, 单位为  $K$ 。

**$aveTemp$**  是平均温度, 单位为  $K$ 。

**$Press$**  是压强, 单位为  $Hartree/bohr^3$ 。

**$aveP$**  是平均压强, 单位为  $Hartree/bhor^3$ 。

**$dE$**  是 *SCF* 迭代中的  $E(n) - E(n - 1)$ , 单位为 eV。

**$drho$**  是 *SCF* 迭代中的  $|rho_{in} - rho_{out}|$  相对误差。

***SCF*** 是当前 *MD step* 的 *SCF* 迭代次数。

## 3.6 DIMERSTEPS

当  $JOB = DIMER$  时，计算中每个离子步的信息输出在 ‘*DIMERSTEPS*’ 文件中，用于检查收敛性。‘*DIMERSTEPS*’ 文件不会被覆盖，计算过程中信息会不间断的追加输出在末尾。‘*DIMERSTEPS*’ 文件中的数据说明如下：

*STEP*: 当前所处的 *transition step*。  
*FORCE MAX*: 当前 *transition step* 的力的最大值, 单位  $eV/\text{Angstrom}$ 。  
*FORCE ROT/dR*: 旋转力 (*rotational force*) / *dimer\_dR*, 单位  $eV/\text{Angstrom}^2$ , 用于判断旋转时的收敛。  
*ENERGY*: 二聚体中心的能量, 单位  $eV$ 。  
*CURVATURE*: 沿着二聚体方向的曲率。  
*ANGLE ROT*: 以旋转步长旋转的角度, 单位  $rad$ 。  
*NSTEPS ROT*: 当前 *transition step* 中旋转的步数。  
*DISTANCE TRANS*: 当前 *transition step* 的步长, 单位 *Bohr*。

如果  $JOB = DIMER$  收敛, *CURVATURE* 应为负值, 且 *CURVATURE* 和 *FORCE ROT/dR* 的绝对值足够小。

## 3.7 MOVEMENT

当  $JOB = RELAX / NEB / MD / TDDFT / NAMD$  时，每个离子步的结构信息输出在在 ‘*MOVEMENT*’ 文件中，即计算形成的结构轨迹信息。‘*MOVEMENT*’ 文件不会被覆盖，计算过程中信息会不间断的追加输出在末尾。

‘*MOVEMENT*’ 文件中除了包含每一帧的结构信息，通常还会包含原子受力、原子速度部分。其中任何一帧的结构均可复制为输入结构进行新的计算。通过 ‘*convert\_from\_config.x MOVEMENT*’ 命令可将其转换为 *Xsf* 和 *Xyz* 格式，用于可视化 (例如，绘制动画)。

注意：对于  $JOB = NEB$ , *MOVEMENT* 包含了每个离子步时所有 *Images* 的结构信息。

### 3.8 其他输出文件

还有一些其他输出文件，它们均以‘OUT.’为前缀。

#### 1. 二进制文件。

- (a) *OUT.WG*: 波函数文件。可以使用程序‘*plot\_wg.x*’来绘制部分电荷密度(实空间波函数)。详情请参考章节四。
- (b) *OUT.HSEWR(i)*: *Fock* 交换关联项的实空间波函数，对应每个 *GPU(i)* 上额外插入的 *K* 点部分
- (c) *OUT.REAL.RHOWF\_SP*: 实空间中的电荷密度或波函数
- (d) *OUT.RHO*: 电荷密度文件。可以使用程序‘*convert\_rho.x*’来绘制电荷密度(单位为  $e/\text{Bohr}^3$ )
- (e) *OUT.RHO\_2*: 自旋向下分量
- (f) *OUT.RHO\_SOM*: 一个复数  $2 \times 2$  自旋矩阵密度
- (g) *OUT.RHO\_4DIELECTRIC*: 用于生成介电函数的 *rho\_e*。与 *OUT.RHO* 格式相同
- (h) *OUT.RHO\_POLARIZE*: 溶剂诱导的极化电荷
- (i) *OUT.V\_POLARIZE*: 由极化电荷 *OUT.RHO\_POLARIZE* 产生的极化电势
- (j) *OUT.RHOP\_VHION*: 极化电荷乘以溶质分子的静电势
- (k) *OUT.VR*: 电子势场文件。可以使用程序‘*convert\_rho.x*’绘制电势图(单位为 *Hartree*)。
- (l) *OUT.VR\_hion*: *Hartree + Vion*, 不包含交换关联势 (*XC potential*) 的静电势
- (m) *OUT.VR\_2*: 自旋向下势能分量
- (n) *OUT.VR\_SOM*: 一个复数  $2 \times 2$  自旋矩阵势
- (o) *OUT.VR\_DELTA*: *a real up-down potential*
- (p) *bpsiiofil10000x*: *kpoint x* 的波函数在原子轨道的投影
- (q) *OUT.SPIN\_X/Y/Z*: 每个 *r* 点在 *x/y/z* 方向的自旋电荷密度
- (r) *OUT.EIGEN*: 本征能量文件

## 2. 可读文本文件。

- (a) *final.config*: *JOB=RELAX/MD/NEB/DIMER* 弛豫结束后最终的结构文件
- (b) *OUT.KPT*: 包含 *K* 点矢量及相应的权重
- (c) *OUT.SYMM*: 包含结构的所有对称性操作文件
- (d) *OUT.OCC*: 本征态的占据数
- (e) *OUT.VATOM*: 用于 *SCF* 或 *MD* 模拟的原子中心势能
- (f) *OUT.FERMI*: 包含 *SCF* 计算的费米能, 可用于绘制能带结构或态密度
- (g) *OUT.FORCE*: 原子受力文件
- (h) *OUT.STRESS*: 结构应变张量
- (i) *OUT.QDIV*: 每个原子上的原子电荷
- (j) *OUT.ENDIV*: 每个原子上的分解原子能量
- (k) *OUT.ATOMSPIN*: 在设置 *SPIN = 222* 时, 输出自旋极化计算中局域电荷和磁矩
- (l) *OUT.TDDFT1*: 可以使用 *plot\_TDDFT.f90(ref. util)* 读取并输出 *OUT.TDDFT1*
- (m) *MDDIPOLE.RSPACE*:

$$P_{\sigma}(t) = \int \rho(r, t) * \sigma d^3r, \sigma \in x, y, z$$

- (n) *MDDIPOLE.KSPACE*:

$$\frac{\partial P(t)}{\partial t}$$

- (o) *MDINT.RHOVEXT*:

$$\int \rho(r, t) * V_{external}(r, t) d^3r$$

## 第四章 辅助应用程序

*poscar2config.x*  
*cell2config.x*  
*xsf2config.x*  
*pwscf2config.x*  
*convert\_from\_config.x*  
*config2poscar.x*  
*atominfo.x*  
*vwr2upf.x*  
*uspp2upf.x*  
*upf2upfSO.x*  
*convert\_rho.x*  
*convert\_realwg.x*  
*convert\_wg2rho.x*  
*plot\_band\_structure.x*  
*plot\_DOS.py*  
*plot\_DOS\_interp.x*  
*absorption\_spec\_K2step.x*  
*plot\_ABSORB\_interp.x*  
*plot\_wg.x*  
*plot\_TDDFT.x*  
*plot\_fatband\_structure.x*  
*plot\_electrical\_conductivity.x*  
*plot\_tddft\_absorp.x*  
*split\_kp.x*  
*add\_field.x*  
*NAMD\_psi.x*  
*NAMD\_Boltzman.x*

```
ug_moment.x  
vacuum.x  
Gap_Read  
nonradiative.x
```

## 4.1 格式转换

### 4.1.1 poscar2config.x

将 VASP POSCAR 文件转换为 *atom.config*

语法: *poscar2config.x POSCAR*

或 语法: *poscar2config.x < POSCAR*

### 4.1.2 cell2config.x

将 CASTEP CELL 格式文件转换为 *atom.config*

语法: *cell2config.x input.cell*

或 语法: *cell2config.x < input.cell*

### 4.1.3 xsf2config.x

将 *xsf* 格式文件转换为 *atom.config*

语法: *xsf2config.x input.xsf*

或 语法: *xsf2config.x < input.xsf*

### 4.1.4 pwscf2config.x

将 *pwscf* 输入文件转换为 *atom.config*

语法: *pwscf2config.x pwscf.in*

或 语法: *pwscf2config.x < pwscf.in*

### 4.1.5 convert\_from\_config.x

将 *atom.config*, *final.config* 或 *MOVEMENT* 转换为 *.xsf* 和 *.xyz* 格式文件。

语法: *convert\_from\_config.x atom.config*

或 语法: `convert_from_config.x < atom.config`

#### 4.1.6 config2poscar.x

将 `atom.config` 或 `final.config` 转换为 VASP POSCAR 格式

语法: `config2poscar.x atom.config`

或 语法: `config2poscar.x < atom.config`

#### 4.1.7 atominfo.x

显示 `atom.config` 或 `final.config` 中的结构信息

语法: `atominfo.x atom.config`

或 语法: `atominfo.x < atom.config`

#### 4.1.8 vwr2upf.x

将 `vwr` 格式的赝势文件转换为 `upf` 格式的赝势文件

语法: `vwr2upf.x input.vwr`

#### 4.1.9 uspp2upf.x

将 `uspp` 格式的赝势文件转换为 `upf` 格式的赝势文件

语法: `uspp2upf.x input.uspp`

#### 4.1.10 upf2upfSO.x

将 `pwscf` 的自旋轨道赝势文件转换为 `PWmat` 的自旋轨道赝势文件

语法: `upf2upfSO.x < input`

#### 4.1.11 convert\_rho.x

将电势文件 `OUT.VR` 或电荷密度文件 `OUT.RHO` `OUT.REAL.RHOWF_SP` 转换为 `RHO.xsf` 文件, 以便使用 `VESTA` 进行可视化

语法: `convert_rho.x OUT.RHO or convert_rho.x OUT.VR`

### 4.1.12 convert\_realwg.x

将实空间波函数文件 (*OUT.REAL\_RHOWF\_SP*) 转换为 *.xsf* 格式文件, 以便用 *VESTA* 进行可视化。类似于 *convert\_rho.x*

语法: *convert\_realwg.x OUT.REAL.RHOWF\_SP01*

### 4.1.13 convert\_wg2rho.x

将 *OUT.WG* 文件中的一个或多个波函数转换为电荷密度, 储存在 *OUT.WG2RHO* 中

语法: *convert\_wg2rho.x*

## 4.2 数据可视化

### 4.2.1 plot\_band\_structure.x

在执行 *plot\_band\_structure.x* 前, 请准备好 *REPORT* 和 *OUT.FERMI* (这个文件是从 *SCF* 计算中复制的)。然后它将生成以下文件: *bandstructure.eps*, *bandstructure.png*, *bandstructure.pdf* 和 *bandstructure\_1.txt* (能带结构的数据文件), 可以用来绘制能带。注意, 当 *SPIN = 2* 时, 将生成另一个数据文件 *bandstructure\_2.txt*。

语法: *plot\_band\_structure.x*

### 4.2.2 plot\_DOS.py & plot\_DOS\_interp.x

*plot\_DOS.py* 主要用于在 *JOB = DOS* 计算完成后, 快速得到减去费米能的态密度结果。运行 *plot\_DOS.py* 后, 如果存在 '*OUT.FERMI*' 文件, 程序将会寻找所有可能的态密度结果文件如 '*DOS.totalspin*', 并输出其减去费米能的结果, 如 '*DOS.totalspin\_ShiftFermi*'。

如果希望改变展宽、能量网格点数、使用插值方法、绘制分波态密度、投影态密度、特定原子的部分态密度, 可以使用 *plot\_DOS\_interp.x*。当执行 *plot\_DOS\_interp.x* 前, 还必须提供一个输入文件: *DOS.input*, 其内容如下:

```
0
1
0.05 4000
```

```
8 8 8
0
```

The **1st line**: 如果设置为 0, 则表示绘制所有原子的 DOS; 如果设置为 1, 则绘制部分原子的 DOS。请注意, 当为部分原子绘制时, 需要在 *atom.config* 中 ‘POSITION’ 部分设置第 8 列为所有原子指定权重。

The **2nd line**: 如果设置为 1, 则表示在绘制 DOS 时使用插值; 如果设置为 0, 则保持原来的方法, 不做插值, 只是使用高斯展宽 (*Gaussian broadening*)。

The **3rd line**: 分别为: 做插值时 *smear* 的能量 (*energy smearing*), 单位 eV; 能量网格点数, 默认为 4000。

The **4th line**:  $NM_1, NM_2, NM_3$ : 插值的格子密度, 每个格子包含在  $NQ_1, NQ_2, NQ_3$  中。

The **5th line**: 只对 TDDFT DOS 绘制有用。如果设置为 1, 则表示读取 “IN.OCC\_ADI” (TDDOS 目录下的占据文件, 请见 A.11.2 部分) 并输出占据态的 DOS/PDOS; 如果设置为 0, 则不做任何操作, 输出所有态的 DOS/PDOS。默认值为 0。

对于部分态密度, 还需要修改结构文件, 其格式如下:

```
30 0.952534560 0.363594470 0.382027650 1 1 1 w1
30 0.540553000 0.850230410 0.966359450 1 1 1 w2
...
16 0.242857140 0.140553000 0.684331800 1 1 1 w3
```

其中  $w_1, w_2, w_3$  是该原子在部分态密度中的权重。

语法: *plot\_DOS.py* 或 *plot\_DOS\_interp.x*

### 4.2.3 absorption\_spec\_K2step.x

该程序用于绘制光学吸收谱, 它读取 *PWmat* 输出文件: *MDDIPOLE.KSPACE*, *OUT.TDDFT\_TIME*。此外, 必须提供一个输入文件: *absorp\_K.input*, 其内容如下:

```
5.0                !broadening fact
200 0.001          !MD_step1, dt1(fs)
1000 0.01         !MD_step2, dt2(fs)
1.8, 20           !w_cut_min, w_cut_max (eV)
8                 !N_electron
```

```

0.002          !E_field
2.7155 2.7155 0.0    !AL(:,1)
2.7155 0.0    2.7155 !AL(:,2)
0.0    2.7155 2.7155 !AL(:,3)

```

关于 *absorption\_spec\_K2step.x* 和 *absorp\_K.input* 的更多细节信息，请参考 PWmat 网站上的 “[module 18](#)”。

语法: *absorption\_spec\_K2step.x*

#### 4.2.4 plot\_ABSORB\_interp.x

该程序使用 RPA 方法绘制光吸收谱，可以用 LDA、PBE 或 HSE 函数进行计算。可以像 DOS 那样进行计算，但需要进行插值 (仅支持 *IDOS\_interp = 1*, 详情见 [2.1.6](#) 部分。如果打算使用 *IDOS\_interp = 2*, 请参考 [module 38](#))。

(警告): 做插值时，不允许 *K* 点并行。PWmat 将输出文件: *OUT.GKK*, *OUT.WG* (稍作修改)。可以使用 ‘*ug\_moment.x*’ 计算  $\langle \psi_i | p_x | \psi_j \rangle$  或使用 ‘*plot\_ABSORB\_interp.x*’ 直接计算吸收谱。结果写在 “*absorb.spectrum*” 文件中。注意，当使用 ‘*plot\_ABSORB\_interp.x*’ 时，应该在输入文件 “*DOS.input*” 中添加费米能，其格式如下：

```

0
1
0.05 14.9982034 4000
8 8 8
0.025, 0.2
OUT.SYMM, atom.config
1.0,0.0, 0.0,0.0, 0.0,0.0
0.0,0.0, 1.0,0.0, 0.0,0.0
0.0,0.0, 0.0,0.0, 1.0,0.0

```

*The 1st line:* 如果设置为 0, 则表示绘制所有原子的 DOS; 如果设置为 1, 则绘制部分原子的 DOS。请注意，当为部分原子绘制时，需要在 *atom.config* 中 ‘*POSITION*’ 部分设置第 8 列为所有原子指定权重。

*The 2nd line:* 如果设置为 1, 则表示在绘制 DOS 时使用插值; 如果设置为 0, 则保持原来的方法，不做插值，只是使用高斯展宽 (*Gaussian broadening*)。

*The 3rd line:* 分别为：做插值时 *smear* 的能量 (*energy smearing*), 单位 eV; 费米能, 单位 eV; 能量网格点数，默认为 4000。

The **4th** line:  $NM_1, NM_2, NM_3$ : 插值的格子密度, 每个格子包含在  $NQ_1, NQ_2, NQ_3$  中。

The **5th** line:  $dE_T$  (eV, for temp occup),  $dE_{cut}$  (eV) (to cut off the  $E$  origin,  $E(m2)-E(m1) < dE_{cut}$ )

The **6th** line: 对称性操作文件名及原子结构文件名。

The **7th-9th** line:  $a_1, a_2, a_3$ , 极化值为:  $a_1 * px + a_2 * py + a_3 * pz$

语法: `plot_ABSORB_interp.x`

#### 4.2.5 plot\_wg.x

该程序用于绘制 `OUT.WG`, 输出文件写在 `PSI.xsf`, 可以用于可视化部分电荷密度。

语法: `plot_wg.x`

#### 4.2.6 plot\_TDDFT.x

该程序用于绘制 `RT-TDDFT` 输出, 它读取 `PWmat` 输出文件: `OUT.TDDFT1`。

语法: `plot_TDDFT.x`

#### 4.2.7 plot\_fatband\_structure.x

在运行 `plot_fatband_structure.x` 之前, 请准备好 `REPORT` 和 `OUT.FERMI` (这个文件是从 `SCF` 计算中复制的)。然后它将生成输出文件: `fatbandstructure_1.txt` (能带结构的数据文件), 可以用来绘制特定原子及特定轨道的能带结构。注意, 对于 “`spin=2`”, 将生成另一个数据文件 `fatbandstructure_2.txt`。更详细的信息, 请参考 `PWmat` 网站上的 “[module 15](#)”。

语法: `plot_fatband_structure.x`

#### 4.2.8 plot\_electrical\_conductivity.x

该程序使用 `Kubo-Greenwood` 电导率公式计算电导率。此外, 还需要提供一个输入文件: `DOS.input`, 其内容如下:

```
0
1
0.2 10.2703558119227 300
4 4 4
```

The **1st line**: 如果设置为 0, 则表示绘制所有原子的 DOS; 如果设置为 1, 则绘制部分原子的 DOS。请注意, 当为部分原子绘制时, 需要在 *atom.config* 中 ‘POSITION’ 部分设置第 8 列为所有原子指定权重。

The **2nd line**: 如果设置为 1, 则表示在绘制 DOS 时使用插值; 如果设置为 0, 则保持原来的方法, 不做插值, 只是使用高斯展宽 (*Gaussian broadening*)。

The **3rd line**: 分别为: 做插值时 *smear* 的能量 (*energy smearing*), 单位 eV; 费米能, 单位 eV; 温度, 单位 K。费米-狄拉克公式的温度, 根据其本征能量计算出本征波函数的电子占据。

The **4th line**:  $NM_1, NM_2, NM_3$ : 插值的格子密度, 每个格子包含在  $NQ_1, NQ_2, NQ_3$  中。

关于 *plot\_electrical\_conductivity.x* 的更多细节信息, 请参考 PWmat 网站上的 “*module 16*”。

语法: *plot\_electrical\_conductivity.x*

#### 4.2.9 plot\_tddft\_absorp.x

该程序用于计算孤立体系的 *RT-TDDFT* 光吸收谱, 如团簇和分子。请参考 PWmat 网站上的 “*module 2*”。

#### 4.2.10 split\_kp.x

为了生成布里渊区特定点之间的 *K* 点, 可以使用 “*split\_kp.x*”。使用前需要准备一个输入文件。注意, 该输入文件名可以是任意的, 除了 “*IN.KPT*”, 因为使用 “*split\_kp.x*” 将输出 *K* 点文件, PWmat 将使用该文件进行能带计算。例如输入文件名为 “*gen.kpt*”:

```
BAND      # COMMENT line
10         # number of k-points between G and X
0.0 0.0 0.0 G      #reciprocal coordinates, label 'G' for Gamma point
0.5 0.0 0.0 X
15
0.5 0.0 0.0 X
0.5 0.5 0.5 R
10
0.5 0.5 0.5 R
0.5 0.5 0.0 M
```

运行 “*split\_kp.x gen.kpt*” 后, 将在 “*G*” 和 “*X*” 之间生成 10 个 *k* 点, 在 “*X*” 和 “*R*” 之间生成 15 个 *k* 点 ..., 并将所有 *k* 点写入 “*IN.KPT*”。*k* 点的坐标应该是倒格子中的分数坐标。注意, 以 # 开头的字是注释行, 不是必须的。

运行 “*split\_kp.x gen.kpt*” 后, “*split\_kp.x*” 还会在 “*HIGH\_SYMMETRY\_POINT*” 中生成高对称点信息:

<i>Label</i>	<i>Index</i>	<i>Coordinate</i>
<i>G</i>	1	0.00000
<i>X</i>	12	0.53022
<i>R</i>	28	1.14246
<i>M</i>	39	1.67268

“*Index*” 表示哪个 *k* 点是 “*IN.KPT*” 中的高对称点, “*Coordinate*” 是能带结构结果中高对称点的横坐标值。能带结构的后处理时会用上。

## 4.3 后处理

### 4.3.1 add\_field.x

该程序用于添加外部电场, 它将生成 *IN.VR.EXT* 文件。你可以将 *IN.VR.EXT* 复制为 *IN.VEXT*, 这可以被 *PWmat* 读取。还需要准备两个输入文件: *IN.VR* 和 *gen.vext*。*IN.VR* 是一个二进制文件, 可以由 *PWmat* 计算获取。这里有一个方法: 在 *etot.input* 中设置 “*OUT.REAL.RHOWF\_SP=2*”, 然后 *PWmat* 将生成输出文件: *OUT.REAL.RHOWF\_SP*。*OUT.REAL.RHOWF\_SP* 的数据结构与 *OUT.VR* 和 *OUT.RHO* 类似。可以将 *OUT.REAL.RHOWF\_SP* 复制为 *IN.VR*。另一个输入文件是 *gen.vext*, 其内容如下:

参数	说明
VR_CENTER	VR_CNETER = a1 a2 a3, 外部电场的中心, 默认值: 0.5 0.5 0.5 (x, y, z 方向的分数坐标)
VR_TYPE	VR_TYPE 支持三种类型的外部电场, 请参考 VR_DETAIL
VR_DETAIL	VR_TYPE = 1, VR_DETAIL= a4 a5 a6 (a3, a4, a5 的单位是 <i>Hartree/Bohr</i> ), $V_{ext}(r)=(x-a1)*a4+(y-a2)*a5+(z-a3)*a6$ ; VR_TYPE = 2, VR_DETAIL= a4 a5 a6 a7 a8 a9 (a4, a8 的单位是 <i>Hartree/Bohr</i> ; a5, a6, a7, a9 的单位是 <i>Hartree/Bohr</i> <sup>2</sup> ), $V_{ext}(r)=(x-a1)*a4+(x-a1)^2*a5+(y-a2)*a6+(y-a2)^2*a7+(z-a3)*a8+(z-a3)^2*a9$ ; VR_TYPE = 3, VR_DETAIL= a4 a5 (a4 的单位是 <i>Hartree</i> , a5 的单位是 <i>Bohr</i> ), $V_{ext}(r)=a4*\exp[-[(x-a1)^2+(y-a2)^2+(z-a3)^2]/a5^2]$
ADD_VR	ADD_VR = T, 将外部电场添加到原来的电势文件 (如 IN.VR) 中, 并生成 EXT 文件; ADD_VR = F, 只将外部电场输入 EXT 文件中

更详细的信息, 请参考 *PWmat* 网站上的 [utility](#)。

语法: `add_field.x IN.VR`

### 4.3.2 NAMD\_psi.x

该程序用于查看 *NAMD* 计算输出的波函数。

语法: `NAMD_psi.x`

### 4.3.3 NAMD\_Boltzman.x

该程序用于计算 *NAMD* 中的玻尔兹曼常数。

**警告:** 我们强烈建议你使用 “`namd_dm.x`” 来模拟 *Boltzman NAMD*。更详细的信息, 请参考 “*module 21*”。在该 *module* 中, 我们通过修改传统的密度矩阵, 开发了一种新的 *NAMD* 模拟方法, 该方法考虑了 *detailed balance* 和退相干效应 (*decoherence*)。

语法: `NAMD_Boltzman.x`

### 4.3.4 ug\_moment.x

该程序用于计算角动量, 它读取 *PWmat* 输出: `OUT.GKK` 和 `IN.WG`, 并生成 `moment.matrix` 文件。`moment.matrix` 是一个二进制文件, 保存了 `px`, `py`, `pz`。你可以通

过以下代码读取 *moment.matrix*:

```
program read_moment_matrix
  !
  integer :: nkpt, ispin, mx
  complex(kind=8), allocatable, dimension(:, :) :: cdot_gkx, cdot_gky, cdot_gkz
  open (12, file = 'moment.matrix', form = 'unformatted')
  read (12) nkpt, ispin, mx
  allocate (cdot_gkx(mx,mx), cdot_gky(mx,mx), cdot_gkz(mx,mx))
  read (12) cdot_gkx
  read (12) cdot_gky
  read (12) cdot_gkz
  !
end program
```

语法: *ug\_moment.x*

### 4.3.5 vacuum.x

该程序用于计算真空能级, 详情请参考 *PWmat* 网站上的 *utility*。

语法: *vacuum.x*

### 4.3.6 Gap\_Read

该程序用于从 *REPORT* 文件中读取带隙。

语法: *Gap\_Read*

### 4.3.7 nonradiative.x

该程序用于计算缺陷的非辐射衰减系数, 详情请参考 *PWmat* 网站上的 “*module 13*”。

语法: *nonradiative.x*

# 附录 A TDDFT 和 NAMD 手册及 实例

## A.1 JOB=TDDFT

进行实时-含时密度泛函理论 (*rt-TDDFT*) 模拟。它支持:

1. *xcfunctional=lda/pbe*
2. 模守恒赝势

注意, *JOB=TDDFT* 需要 *TDDFT\_DETAIL*, *MD\_DETAIL*。

## A.2 TDDFT\_DETAIL

*TDDFT\_DETAIL = m<sub>1</sub> m<sub>2</sub> mstate*

默认值: *TDDFT\_DETAIL = 1, NUM\_BAND, NUM\_BAND*

这是 *JOB=TDDFT* 最需要的。我们强烈建议包含这一行。在 *TDDFT* 模拟中, 我们将计算含时的电子态  $\psi_j(t)$ ,  $j=1, mstate$ 。注意, *mstate* 与 *NUM\_BAND* 不同。*NUM\_BAND* 是要计算的绝热态  $\phi_i(t)$  的数量。对于前  $m_1 - 1$  个  $\psi_j(t)$  电子态 ( $j=1 \sim m_1 - 1$ ),  $\psi_j(t) = \phi_j(t)$ , 即这些态只是绝热态 (就像在 *Born-Oppenheimer MD* 中)。然而, 对于其余的  $mstate - m_1 + 1$  个  $\psi_j(t)$  电子态, 将在绝热窗口  $[m_1, m_2]$  内展开。 $\psi_j(t)$  的占据数是固定的。它们由第一个 *SCF* 迭代的费米-狄拉克分布给出, 或由其他文件输入。因此, 总共将用到  $m_2$  个态, 其中前  $m_1 - 1$  个态与  $\psi_j(t)$  一样被完全占据, 剩余其它态的波函数  $\psi_j(t)$  将以  $[m_1, m_2]$  为窗口展开。

用绝热本征态  $\phi_i(t)$  去展开  $\psi_j(t)$ :

$$\psi_j(t) = \sum_i C_{ji} \phi_i(t) \quad (\text{A.1})$$

定义绝热窗口  $[m1, m2]$ :

$$\psi_j(t) = \phi_j(t), j = 1, m1 - 1 \quad (\text{A.2})$$

$$\psi_j(t) = \sum_i C_{ji}(t) \phi_i(t), j = m1, mstate; i = m1, m2 \quad (\text{A.3})$$

$[m1, m2]$	绝热窗口 $\phi_{i,i=m1,m2}$ 。 $[1, m1 - 1]$ 范围内将总是被前 $\psi_{j,j=1,m1-1}$ 的态占据。 $m2 \in [m1, NUM\_BAND]$ , 通常 $m2$ 比 $NUM\_BAND$ 少几个态, 因为最后几个态可能收敛得不好。
$[1, mstate]$	波函数 index。 $\psi_{j,j=1,mstate}$ 。 $mstate \in [m1, m2]$

### A.2.1 示例 B.2.1: 默认设置

*atom.config*:

8							
<i>Lattice vector</i>							
5.65	0.00	0.00					
0.00	5.65	0.00					
0.00	0.00	5.65					
<i>Position, move_x, move_y, move_z</i>							
31	0.0010	0.0000	0.0000	1	1	1	1.0
31	0.0000	0.5010	0.5020	1	1	1	1.0
31	0.5000	0.0000	0.5000	1	1	1	1.0
31	0.5000	0.5000	0.0000	1	1	1	1.0
33	0.2500	0.2500	0.2500	1	1	1	0.0
33	-0.2500	-0.2500	0.2500	1	1	1	0.0
33	-0.2500	0.2500	-0.2500	1	1	1	0.0
33	0.2500	-0.2500	-0.2500	1	1	1	0.0

*etot.input*:

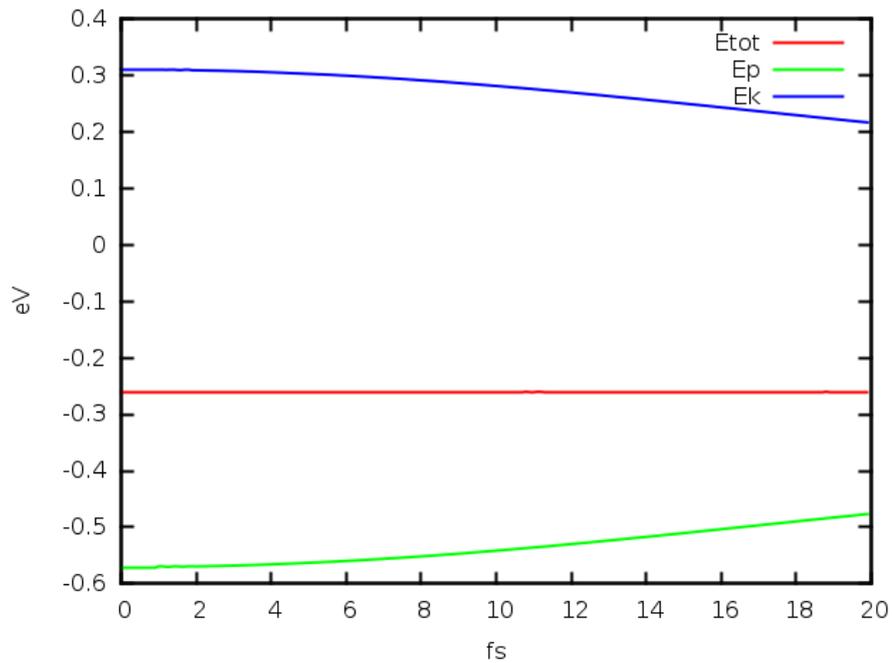
1	1
<i>IN.ATOM</i>	= <i>atom.config</i>
<i>JOB</i>	= <i>TDDFT</i>

```

MD_DETAIL = 1, 20, 0.1, 300, 300
IN.PSP1    = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2    = 33-As.LDA.fhi.UPF

```

*MDSTEPS-Etot,Ep,Ek plot:*



## A.2.2 示例 B.2.2: 绝热窗口

从 *example1* 的输出文件 *OUT.OCC*,

```

KPOINTS 1: 0.0000 0.0000 0.0000
NO. ENERGY(eV) OCCUPATION
1 -10.7422 2.00000
2 -8.3784 2.00000
3 -8.2272 2.00000
4 -8.1217 2.00000
5 -5.0553 2.00000
6 -5.0473 2.00000
7 -5.0042 2.00000
8 -0.8431 2.00000
9 -0.8061 2.00000
10 -0.7368 2.00000

```

11	-0.7011	2.00000
12	-0.6666	2.00000
13	-0.6165	2.00000
14	1.8319	1.99983
15	2.0285	1.99966
16	2.1978	1.99956
17	2.4204	0.00095
18	3.0161	0.00000
19	3.0985	0.00000
20	3.2698	0.00000
21	3.3809	0.00000
22	3.4191	0.00000
23	3.5045	0.00000
24	5.4035	0.00000
25	5.5223	0.00000
26	5.6578	0.00000

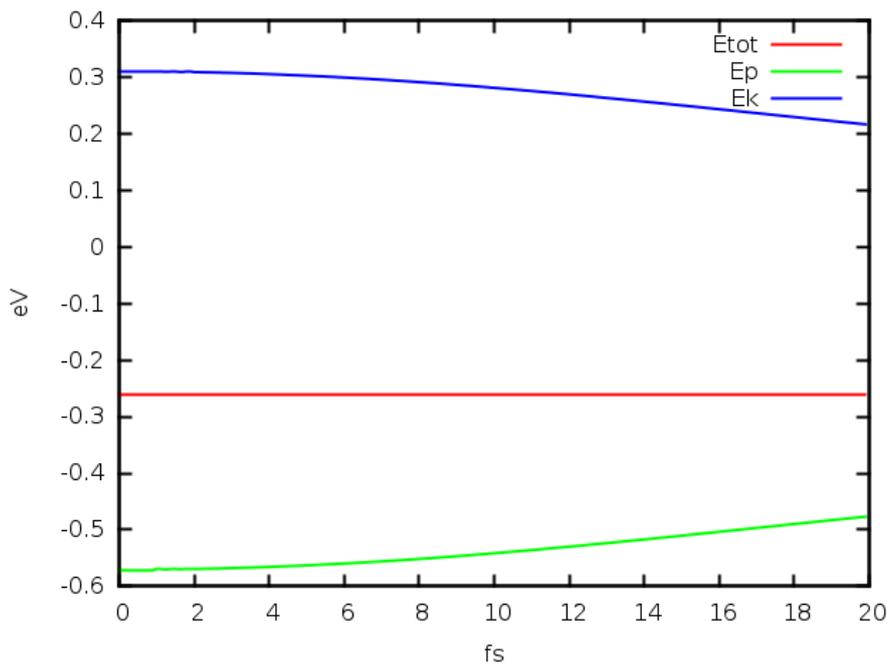
我们可以知道  $[1, 16]$  个态都是被占据的, 以及总带数为 26. 然后我们可以为  $TDDFT\_DETAIL=m1\ m2\ mstate$  设置  $m1 \in [1, 16]$ ,  $m2 \in [m1, 26]$ ,  $mstate \in [m1, m2]$ :

```

1          1
IN.ATOM   = atom.config
JOB        = TDDFT
MD_DETAIL = 1, 200, 0.1, 300,300
TDDFT_DETAIL=6,26,23
IN.PSP1   = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2   = 33-As.LDA.fhi.UPF
convergence = difficult

```

$MDSTEPS-E_{tot}, E_p, E_k$  plot:



### A.3 OUT.TDDFT

$$OUT.TDDFT = T_1, T_2, n_1, T_3, n_2$$

默认值: **F F 1.0 F 1.0**

输出文件可以用来重新启动 *TDDFT*, 并显示 *TDDFT* 的过程。

$T_1, T_2, n_1$	$T_1 = T/F$	本征能量, $occ(i) / n_1 fs$ 。输出写在 OUT.TDDFT1 文件中。可以使用 <code>plot_TDDFT.f90(ref. util)</code> 读取并输出 OUT.TDDFT1。
	$T_2 = T/F$	$C_{ij} / n_1 fs$ 。
$T_3, n_2$	$T_3 = T/F$	每 $n_2 fs$ 输出所有波函数和电荷密度, 以便重启 TDDFT。输出将在文件 OUT.TDDFT 和目录 TDDOS/ 中进行。这可能是非常耗费资源的, 所以使用大的 $n_2$ 。

#### A.3.1 示例 B.3.1: 输出文件

```

1          1
convergence=difficult
IN.ATOM   = atom.config
JOB       = TDDFT

```

```

MD_DETAIL = 1, 200, 0.1, 300, 300
IN.PSP1    = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2    = 33-As.LDA.fhi.UPF
OUT.TDDFT  = T T 1.0 T 5.0

```

>ls

./	OUT.TDDFT1	每 1.0 fs 更新 plot_TDDFT.f90 时使用
./	OUT.TDDFT	每 5.0 fs 更新 重启 TDDFT 时使用
TDDOS/	OUT.WG.* OUT.EIGEN.* OUT.RHO.*	每 5.0 fs 更新 绘制 DOS 时使用

## A.4 TDDFT\_SPACE

$TDDFT\_SPACE = itype\_space, N, a(1), \dots, a(N)$

默认值: 0 ...

在 *TDDFT* 计算中, 我们经常需要添加外部势对系统造成扰动 (例如, 用于光吸收或等离子体激发)。这些与时间和空间相关的外部势的描述由以下参数控制: *TDDFT\_SPACE*, *TDDFT\_TIME*, 或输入文件 *IN.VEXT\_TDDFT*, *IN.TDDFT\_TIME*。

其中 *TDDFT\_SPACE* 控制着实空间的  $Vext\_tddft(r)$ 。 $Vext\_tddft(r)$  是指用于 *TDDFT* 计算的实空间外势。

itype_space	
0	无外部输入项。
1	从 IN.VEXT_TDDFT 文件 (全部大写, 格式与 IN.VEXT 相同) 中读取 vext_tddft。
2	$Vext\_tddft(r) = (x-a(1))a(4) + (x-a(1))^2a(5) + (y-a(2))a(6) + (y-a(2))^2a(7) + (z-a(3))a(8) + (z-a(3))^2a(9)$ , 其中 a(1),a(2),a(3) 为分数坐标, a(4)-a(8) 单位为 Hartree/Bohr。输出 OUT.VEXT_TDDFT 文件。
3	$Vext\_tddft(r) = a(4)e^{-[(x-a(1))^2+(y-a(2))^2+(z-a(3))^2]/a(5)^2}$ , 其中 a(1),a(2),a(3) 为分数坐标, a(4) 单位为 Hartree, a(5) 单位为 Bohr。输出 OUT.VEXT_TDDFT 文件。
-1	不使用实空间格式, 而是使用 G-space, 将利用 IN.A_FIELD。

#### A.4.1 示例 B.4.1: itype\_space=1 或 2

首先我们可以通过设置 *itype\_space=2* 得到 *IN.VEXT\_TDDFT*。

```

1          1
IN.ATOM   = atom.config
convergence=difficult
JOB       = tddft
IN.PSP1   = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2   = 33-As.LDA.fhi.UPF
MD_DETAIL = 1, 200, 0.1, 300,300
TDDFT_SPACE = 2, 9,0.5,0.5,0.5,0.0,0.01,0.0,-0.02,0.0,0.01

```

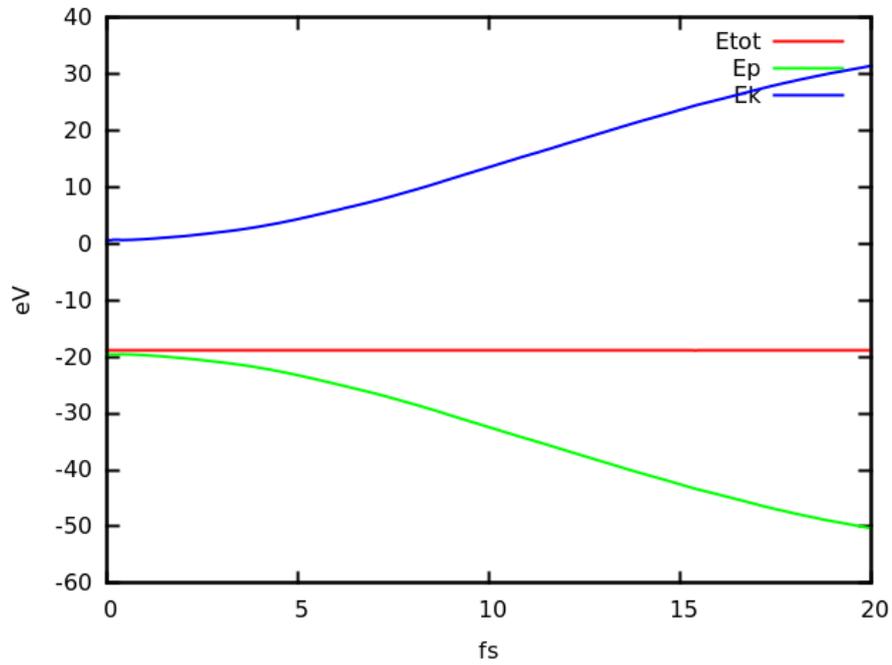
> cp OUT.VEXT\_TDDFT IN.VEXT\_TDDFT

```

1          1
IN.ATOM   = atom.config
precision = double
convergence=difficult
JOB       = tddft
IN.PSP1   = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2   = 33-As.LDA.fhi.UPF
MD_DETAIL = 1, 200, 0.1, 300,300
TDDFT_SPACE = 1

```

*MDSTEPS–Etot,Ep,Ek plot:*



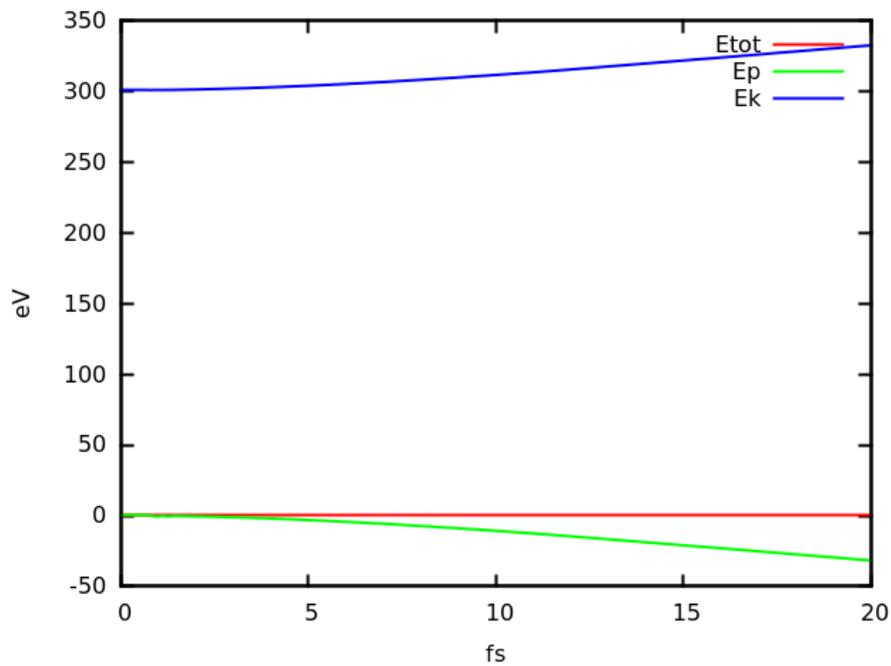
#### A.4.2 示例 B.4.2: itype\_space=3

```

1          1
IN.ATOM   = atom.config
convergence=difficult
JOB       = tddft
IN.PSP1   = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2   = 33-As.LDA.fhi.UPF
MD_DETAIL = 1, 200, 0.1, 300,300
TDDFT_SPACE = 3, 5, 0.5,0.5,0.5, 1.0, 5

```

*MDSTEPS–Etot,Ep,Ek plot:*



## A.5 IN.A\_FIELD

$IN.A\_FIELD = T / F, a\_field1, a\_field2, a\_field3$

默认值:

$IN.A\_FIELD = F 0.0 0.0 0.0$

**提醒:** 对于 20200824 以后的 PWmat 版本, 它有一个新的格式:

$IN.A\_FIELD\_LIST1 = a\_field1, a\_field2, a\_field3 IN.TDDFT\_TIME1$

$IN.A\_FIELD\_LIST2 = a\_field1, a\_field2, a\_field3 IN.TDDFT\_TIME2$

...

最大支持输入二十行。这个可以用来添加圆偏振光 (*circularly polarized light*)。

$IN.TDDFT\_TIME1, IN.TDDFT\_TIME2 \dots$  是  $TDDFT\_TIME$  文件的名称。你需要准备相同数量的  $TDDFT\_TIME$  文件。它们的格式与  $IN.TDDFT\_TIME$  相同:

```
0 ftddft(0)
1 ftddft(1)
...
N ftddft(N)
```

这控制了用于  $TDDFT$  计算的  $G$ -space 外部势场的输入 (仅在  $TDDFT\_SPACE = 1, \dots$  时使用)。

TDDFT哈密顿量描述为:

$$H = 1/2(-i\nabla_x + a\_field1)^2 + 1/2(-i\nabla_y + a\_field2)^2 + 1/2(-i\nabla_z + a\_field3)^2 \quad (\text{A.4})$$

$a\_field1, 2, 3$  的值都是以  $1/\text{Bohr}$  为单位。

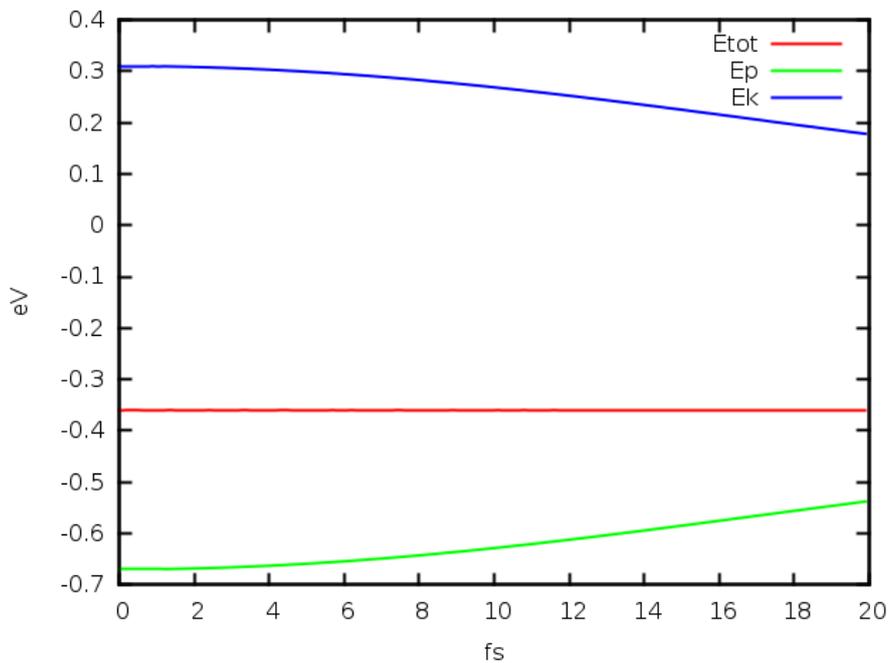
### A.5.1 示例 B.5.1: itype\_space=-1

```

1          1
IN.ATOM   = atom.config
precision = double
convergence=difficult
JOB       = TDDFT
IN.PSP1   = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2   = 33-As.LDA.fhi.UPF
MD_DETAIL = 1, 200, 0.1, 300,300
TDDFT_SPACE = -1
IN.A_FIELD = T 0.1 0.2 0.3

```

MDSTEPS-Etot,Ep,Ek plot:



## A.6 TDDFT\_TIME

$TDDFT\_TIME = itype\_time, N, b(1), \dots, b(N)$

默认值: 0 ...

该关键词用来控制外部函数  $fTDDFT(i)$  的时间维度。

itype_time	
0	$ftddft(t) = 1.0$
1	从 IN.TDDFT_TIME 读入 $ftddft(i)$ 。
2	$ftddft(t) = b(1)e^{-(t-b(2))^2/b(3)^2} \sin(b(4)t + b(5))$ 。其中 $b(2), b(3)$ 的单位为 $fs$ ; $b(4)$ 的单位为 $rad/fs$ , $b(5)$ 的单位为 $rad$ ; $b(1)$ 没有单位。输出 OUT.TDDFT_TIME 文件。
22	$ftddft(t) = \int_0^t [b(1)e^{-(t-b(2))^2/b(3)^2} \sin(b(4)t + b(5))] dt$ 。其中 $b(2), b(3)$ 的单位为 $fs$ ; $b(4)$ 的单位为 $rad/fs$ , $b(5)$ 的单位为 $rad$ ; $b(1)$ 没有单位。输出 OUT.TDDFT_TIME 文件。

IN.TDDFT\_TIME 文件的格式如下:

```
0 ftddft(0)
1 ftddft(1)
...
N ftddft(N)
```

对于 TDDFT 哈密顿量, 我们有:

itype_space	
$\neq -1$	$H(t) = H_0 + Vext\_tddft(r)ftddft(t)$
-1	$H(t) = 1/2(-i\nabla_x + A_x * ftddft(t))^2 + 1/2(-i\nabla_y + A_y * ftddft(t))^2 + 1/2(-i\nabla_z + A_z * ftddft(t))^2$

### A.6.1 示例 B.6.1: itype\_space=2, itype\_time=1 或 2

首先设置  $itype\_time=2$ , 我们可以得到 OUT.TDDFT\_TIME,

```
1          1
IN.ATOM   = atom.config
```

```

convergence=difficult
JOB      = TDDFT
IN.PSP1  = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2  = 33-As.LDA.fhi.UPF
MD_DETAIL = 1, 200, 0.1, 300,300
TDDFT_SPACE = 2, 9,0.5,0.5,0.5,0.002,0,0.,0, 0., 0
TDDFT_TIME = 2, 5, 1.d0,5.,3., 1.5, 0.0

```

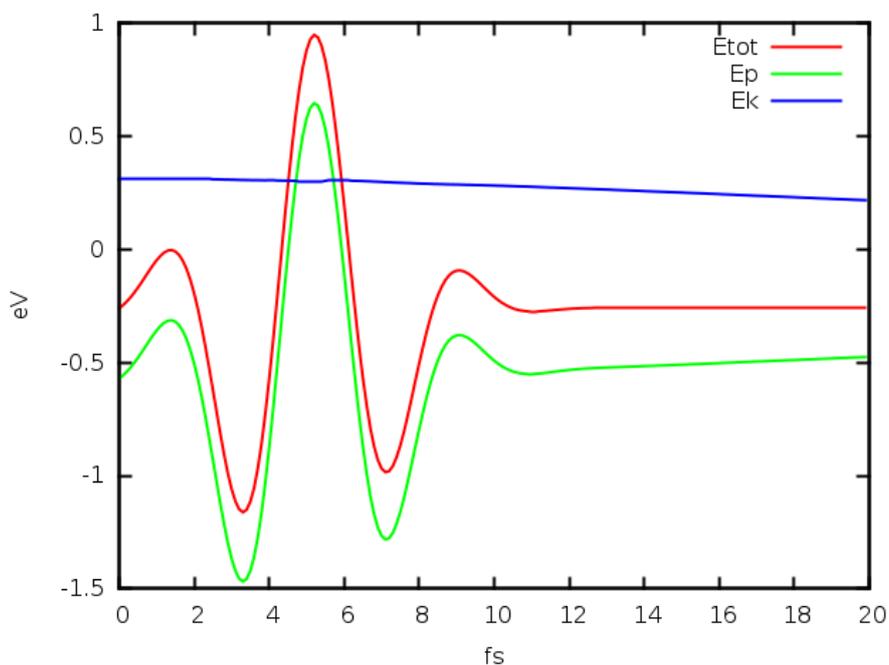
> cp OUT.TDDFT\_TIME IN.TDDFT\_TIME

```

1      1
IN.ATOM = atom.config
convergence=difficult
JOB      = TDDFT
IN.PSP1  = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2  = 33-As.LDA.fhi.UPF
MD_DETAIL = 1, 200, 0.1, 300,300
TDDFT_SPACE = 2, 9,0.5,0.5,0.5,0.002,0,0.,0, 0., 0
TDDFT_TIME = 1

```

MDSTEPS-Etot,Ep,Ek plot:



## A.7 IN.OCC/IN.OCC\_2

*IN.OCC=T/F*

该文件用于当“*SCF\_ITER0\_X*”行内设置的 *FERMI-DIRAC=0* 时，设置绝热本征态的占据数。对于所有的  $j=1, mstate$ , 这个初始绝热态 ( $\phi_i(t=0)$ ) 被用作初始含时电子态 ( $\psi_j(t=0) = \psi_j(t=0)$ )。

*spin=1* 时, 使用 *IN.OCC*。 *spin=2* 时, 同时使用 *IN.OCC* 和 *IN.OCC\_2*。

*IN.OCC* 和 *IN.OCC\_2* 文件的格式为:

```
1.0 1.0 1.0 0.6 0.0 0.0 0.0 ...
#occupations for k-point1 (this line should have NUM_BAND number)
1.0 1.0 1.0 0.6 0.0 0.0 0.0 ...
#occupations for k-point2 (this line should have NUM_BAND number)
```

或

```
3*1.0 0.6 0.0 0.0 0.0 0.0 ...
3*1.0 0.6 0.0 0.0 0.0 0.0 ...
```

### A.7.1 示例 B.7.1: IN.OCC

```
1          1
IN.ATOM   = atom.config
convergece=difficult
JOB       = TDDFT
IN.PSP1   = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2   = 33-As.LDA.fhi.UPF
MD_DETAIL = 1, 200, 0.1, 300,300
TDDFT_DETAIL = 1,26,17
TDDFT_SPACE = 1,9,0.5,0.5,0.5, 0.002,0,0.,0, 0., 0
TDDFT_TIME = 2, 5, 1.d0,5.,3., 1.5, 0.0
IN.OCC   = T
```

*IN.OCC:*

```

1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 0.6666666666666666
0.6666666666666666 0.6666666666666666 1
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

```

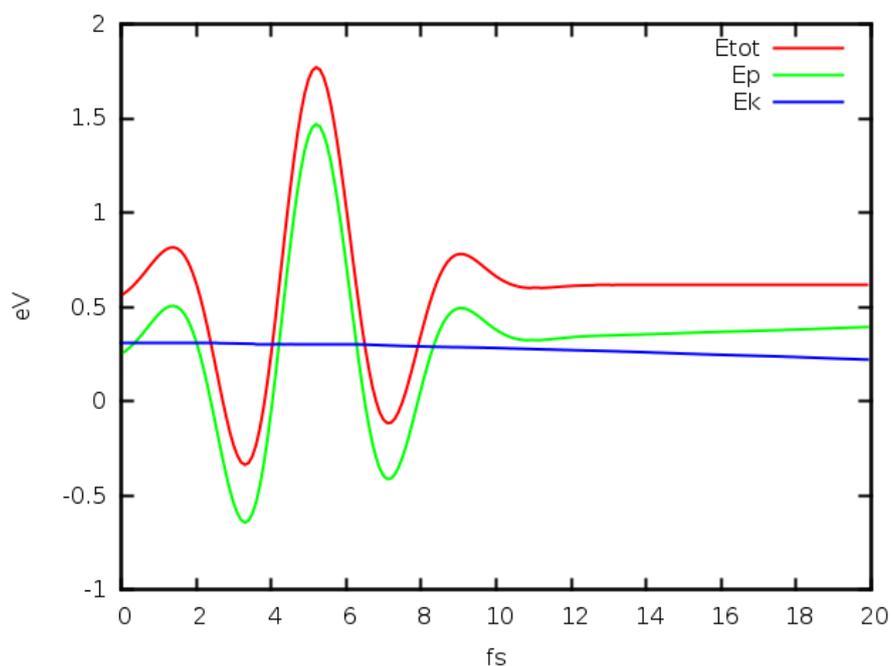
或

```

13*1 3*0.6666666666666666 1 9*0

```

*MDSTEPS-Etot,Ep,Ek plot:*



## A.8 IN.CC/IN.CC\_2

*IN.CC=T/F*

该文件用于初始化 *TDDFT* 的  $C_{ij}$ , 它被用作  $\psi_j(t) = \sum_i C_{ji}(t)\phi_i(t)$ 。

*spin=1* 时, 使用 *IN.CC*。 *spin=2* 时, 同时使用 *IN.CC* 和 *IN.CC\_2*。

*IN.CC* 和 *IN.CC\_2* 文件的格式为:

```

1 1 1.0
1 2 1.0

```

```

1 3 1.0
2 4 0.8 5 0.2
1 5 1.0
....

```

第  $j$  行指定  $\psi_j, j = 1, mstate$ 。定义  $pair(i, CC)$ ,  $i$  是绝热态的  $index$ ,  $CC$  是  $C_{ji}$  的值。每一行对应一个  $j$  state:  $\psi_j$  按  $j$  的顺序排列。第一列数字  $n\_pair$  指定了这一行所描述的  $pairs$  数。如果  $m$ , 即绝热态的一个  $index$ , 在某一行内没有指定, 那么  $C_{jm} = 0$ 。

### A.8.1 示例 B.8.1: IN.CC

```

1          1
IN.ATOM   = atom.config
convergece=difficult
JOB       = TDDFT
IN.PSP1   = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2   = 33-As.LDA.fhi.UPF
MD_DETAIL = 1, 200, 0.1, 300,300
TDDFT_DETAIL = 1, 26, 26
TDDFT_SPACE = 1,9,0.5,0.5,0.5,0.002,0,0.,0, 0., 0
TDDFT_TIME = 2, 5, 1.d0,5.,3., 1.5, 0.0
NUM_BAND  = 30
IN.CC=T

```

IN.OCC:

```

1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 0.6666666666666666
0.6666666666666666 0.6666666666666666 1
0 0 0 0 0 0 0 0 0

```

IN.CC:

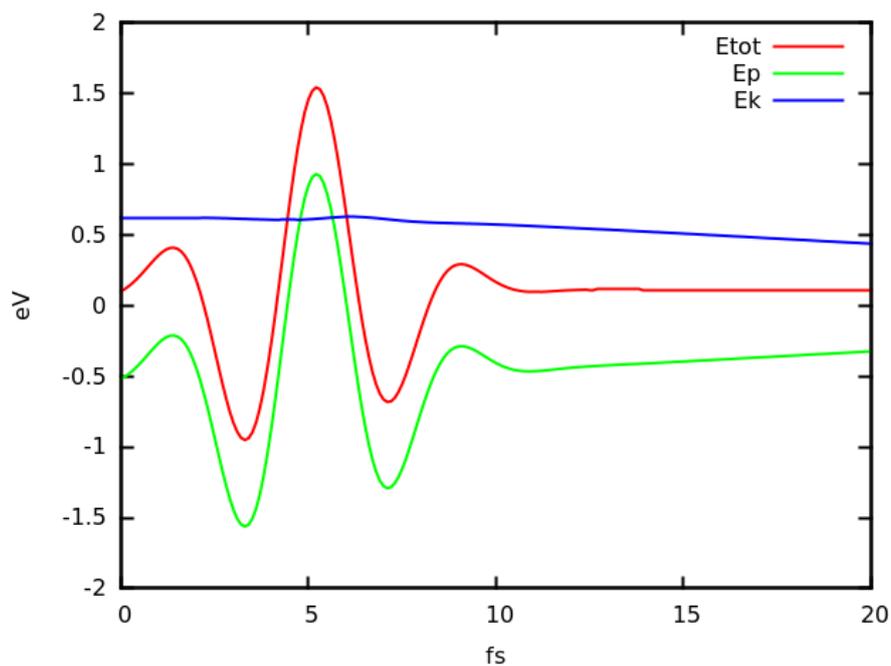
```

1 1 1.0
1 2 1.0
1 3 1.0
1 4 1.0
1 5 1.0

```

```
1 6 1.0
1 7 1.0
1 8 1.0
1 9 1.0
1 10 1.0
1 11 1.0
1 12 1.0
1 13 1.0
1 14 1.0
2 15 0.8 16 0.2
1 16 1.0
1 17 1.0
1 18 1.0
1 19 1.0
1 20 1.0
1 21 1.0
1 22 1.0
1 23 1.0
1 24 1.0
1 25 1.0
1 26 1.0
```

*MDSTEPS-Etot,Ep,Ek plot:*



## A.9 MD\_DETAIL = MD, MSTEP, DT, TEMP1, TEMP2

注意: 这是  $JOB=MD$ ,  $JOB=TDDFT$  和  $JOB=NAMD$  的必要输入行。(参考 *PWmat* 手册 2.1.6)

## A.10 续算

需要设置:

```
MD_DETAIL=11,...
```

需要文件:

```
OUT.TDDFT  
TDDOS/*
```

## A.10.1 示例 B.10.1: 续算

一个 TDDFT 计算, 在第 10 步时停止。

```

1          1
IN.ATOM   = atom.config
precision = double
convergece=difficult
JOB       = TDDFT
IN.PSP1   = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2   = 33-As.LDA.fhi.UPF
MD_DETAIL = 1, 10, 0.1, 300,300
TDDFT_SPACE = -1
IN.A_FIELD = T 0.1 0.0 0.0
TDDFT_TIME = 2, 5, 1.d0,5.,3., 1.5, 0.0
OUT.TDDFT = T T 1.0 T 1.0

```

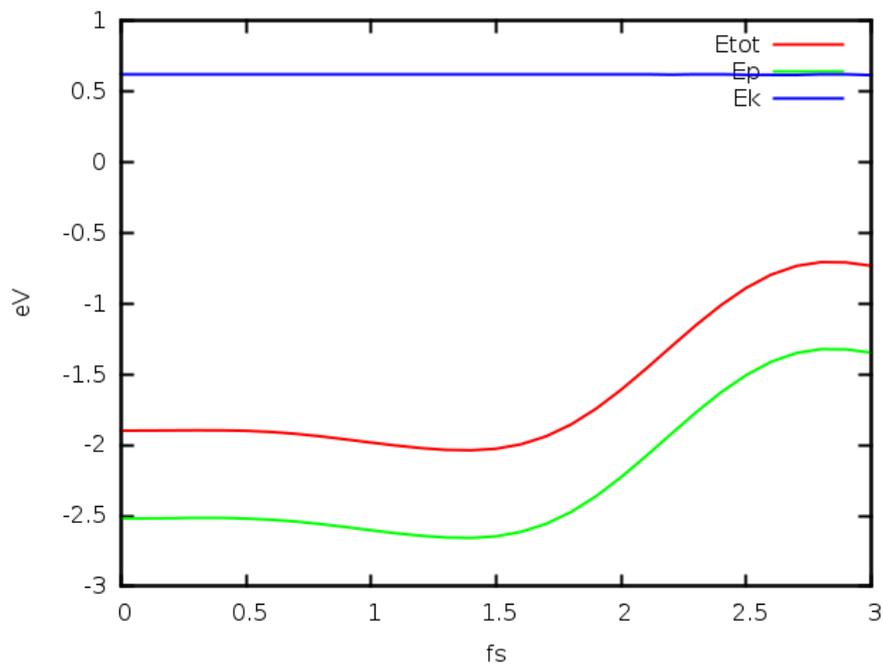
重新启动 TDDFT。

```

1          1
IN.ATOM   = atom.config
precision = double
convergece=difficult
JOB       = TDDFT
IN.PSP1   = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2   = 33-As.LDA.fhi.UPF
MD_DETAIL = 11, 20, 0.1, 300,300
TDDFT_SPACE = -1
IN.A_FIELD = T 0.1 0.0 0.0
TDDFT_TIME = 2, 5, 1.d0,5.,3., 1.5, 0.0
OUT.TDDFT = T T 1.0 T 1.0

```

MDSTEPS-Etot,Ep,Ek plot:



## A.11 SHOW\_RESULTS

### A.11.1 示例 B.11.1: plot\_tddft

`plot_tddft.f90` 文件在 `PWmat` 软件包的 `src_utils/` 中。详情可以查看 [module 7](#)。

```

1          1
IN.ATOM   = atom.config
convergece=difficult
JOB       = TDDFT
IN.PSP1   = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2   = 33-As.LDA.fhi.UPF
MD_DETAIL = 1, 100, 0.1, 300,300
TDDFT_SPACE = -1
IN.A_FIELD = T 0.1 0.0 0.0
TDDFT_TIME = 2, 5, 1.d0,5.,3., 1.5, 0.0
OUT.TDDFT = T T 0.1 T 1.0

```

`plot_TDDFT.f90` & `OUT.TDDFT1:`

`TDDFT/example B.11.1:ifort plot_TDDFT.f90 -o plot_TDDFT.x`

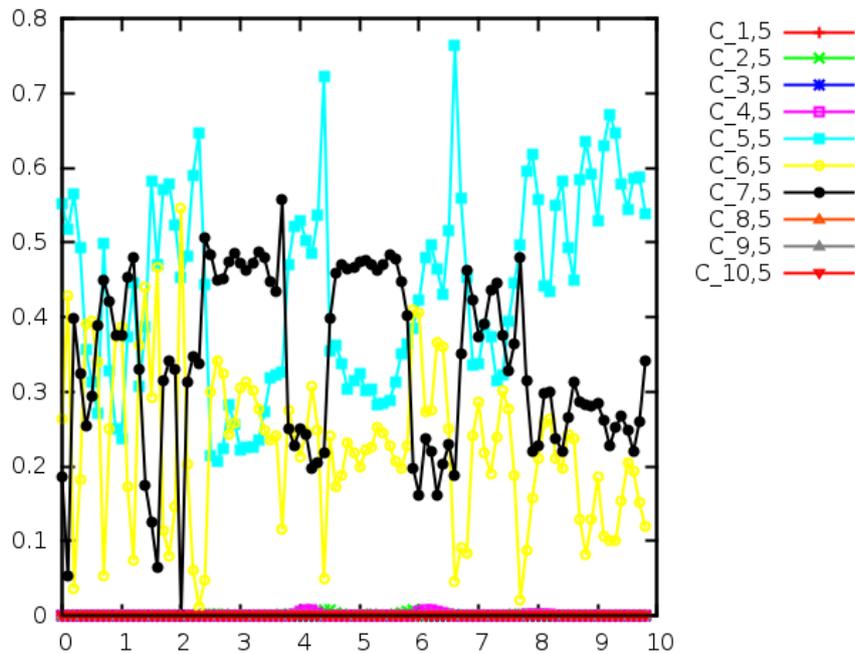
`TDDFT/example B.11.1:./plot_TDDFT.x`

```

there is Cmat, plot E,DOS (1) or Cmat(2)
2
there are nkpt,islida spin          1          1
input ikpt,islida to plot
1 1
there are          26 psi_j(t) in Cmat(i,j)
input one j to plot
5
there are          26 adiabatic state phi_i(t)in Cmat(i,j)
input a window [mst1,mst2] to plot
1 10
Cmat is written in plot.TDDFT.Cmat

```

绘制 *plot.TDDFT.Cmat*



### A.11.2 example B.11.2: TDDOS/\*

我们可以用 *OUT.EIGEN.\**, *OUT.WG.\** 进行 *JOB=DOS* 计算。*OUT.EIGEN.\** 和 *OUT.WG.\** 是绝热本征能量和绝热波函数。

```

1          1
IN.ATOM   = atom.config
precision = double
convergece=difficult
JOB       = TDDFT
IN.PSP1   = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2   = 33-As.LDA.fhi.UPF
MD_DETAIL = 1, 10, 0.1, 300,300
TDDFT_SPACE = -1
IN.A_FIELD = T 0.1 0.0 0.0
TDDFT_TIME = 2, 5, 1.d0,5.,3., 1.5, 0.0
OUT.TDDFT = T T 1.0 T 1.0

```

>ls TDDOS/

```

OUT.EIGEN.0.100000E+01  OUT.RHO.0.100000E+01  OUT.WG.0.100000E+01
OUT.OCC_ADIA.0.100000E+01

```

```

> cp OUT.EIGEN.0.100000E+01 OUT.EIGEN
> cp OUT.WG.0.100000E+01 IN.WG
> cp OUT.OCC_ADIA.0.100000E+01 IN.OCC_ADIA

```

用于 DOS 计算的 *etot.input* 如下 [*job=dos* 已经隐含读取 *OUT.EIGEN*]:

```

1          1
IN.ATOM   = atom.config
precision = double
convergece=difficult
JOB       = dos
IN.PSP1   = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2   = 33-As.LDA.fhi.UPF
in.wg=t

```

计算结束可以得到 *DOS.totalspin* 文件。

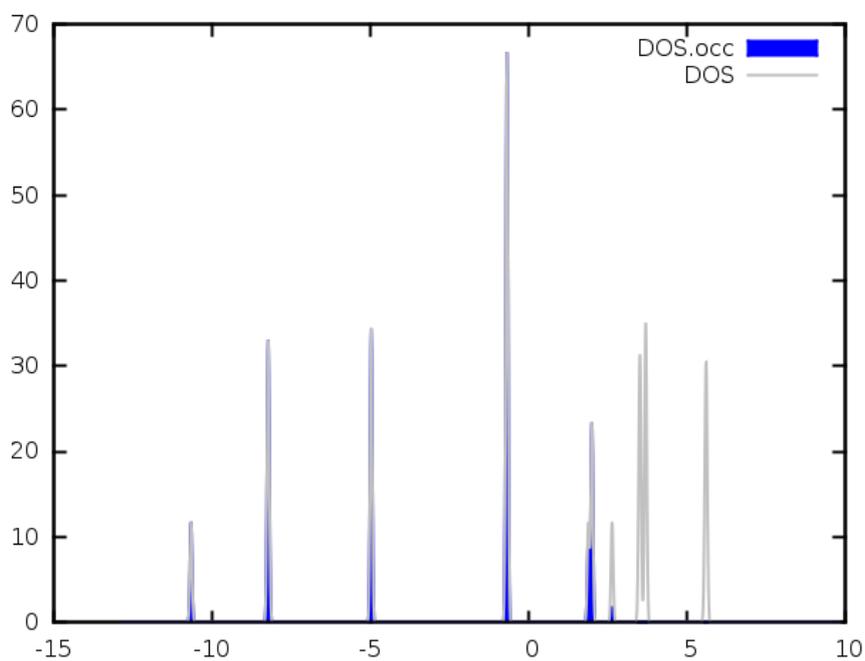
```
> cp DOS.totalspin DOS.totalspin.tot
```

设置 *IN.OCC\_AIDA = T*, *PWmat* 将读取 *IN.OCC\_ADIA* 文件, 我们也将得到绝热态的占据密度。

```
1          1
IN.ATOM   = atom.config
precision = double
convergece=difficult
JOB       = dos
IN.PSP1   = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
IN.PSP2   = 33-As.LDA.fhi.UPF
in.wg=t
in.occ_adia=t
```

```
> cp DOS.totalspin DOS.totalspin.occ
绘制 DOS.totalspin.occ DOS.totalspin.tot,
```

```
gnuplot> plot "DOS.totalspin.occ" u 1:($2) w filledcurve lc rgb "blue"
          title "DOS.occ", "DOS.totalspin.tot" u 1:2 w l lc rgb "grey"
          title "DOS"
```



## A.12 稳定性

用户可以尝试调整 *CONVERGENCE*, *PRECISION*, (*MD\_DETAIL* 中的) *DT* 以获得更稳定的结果。建议 *TDDFT* 模拟时  $DT \leq 0.1fs$ 。

### A.12.1 能量发散问题

如果没有外部势，总能量可能会在 *TDDFT* 的过程中剧烈变化 (*blow up*)。

```

8
Lattice vector
5.65      0.0000000000      0.0000000000
0.0000000000      5.65      0.0000000000
0.0000000000      0.0000000000      5.65
Position, move_x, move_y, move_z
31  0.010000000000  0.000000000000  0.000000000000  1  1  1
31  0.000000000000  0.501000000000  0.502000000000  1  1  1
31  0.500000000000  0.000000000000  0.500000000000  1  1  1
31  0.500000000000  0.500000000000  0.000000000000  1  1  1
33  0.250000000000  0.250000000000  0.250000000000  1  1  1
33 -0.250000000000 -0.250000000000  0.250000000000  1  1  1
33 -0.250000000000  0.250000000000 -0.250000000000  1  1  1
33  0.250000000000 -0.250000000000 -0.250000000000  1  1  1

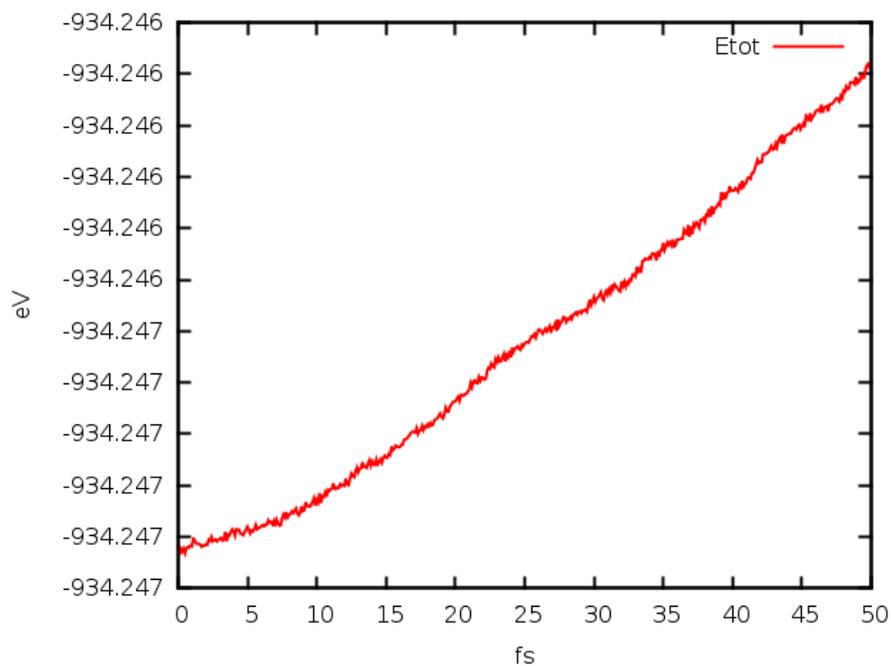
```

```

1          1
JOB        = tddft
MD_DETAIL = 1, 500, 0.1, 300,300
IN.ATOM    = atom.config
in.psp1    = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
in.psp2    = 33-As.LDA.fhi.UPF

```

*MDSTEPS-Etot plot:*

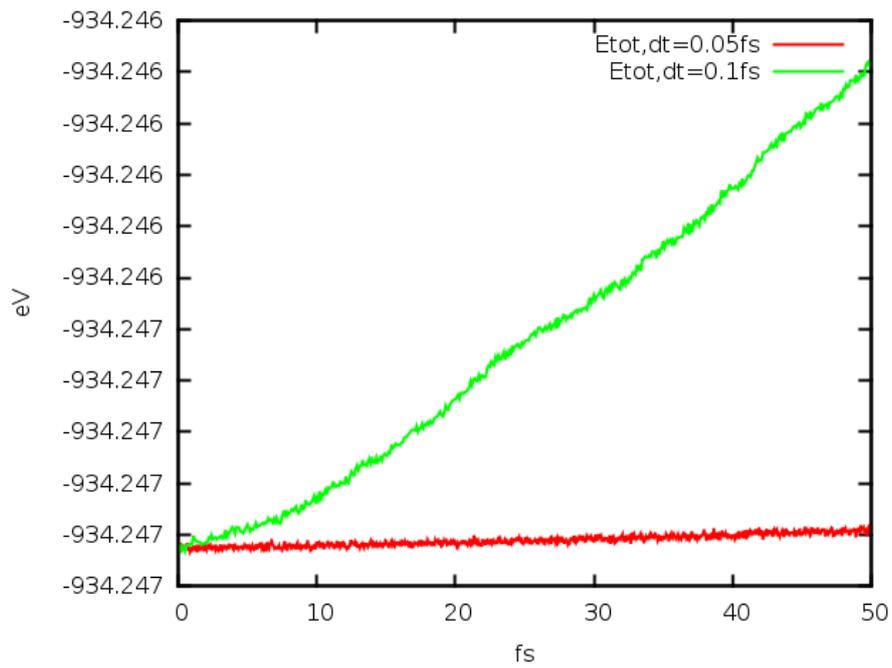


解决方法问题的方法如下：

a. 使用较小的 dtMD

```
1          1
JOB        = tddft
MD_DETAIL = 1, 1000, 0.05, 300,300
IN.ATOM    = atom.config
in.psp1    = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
in.psp2    = 33-As.LDA.fhi.UPF
```

*MDSTEPS-Etot plot:*



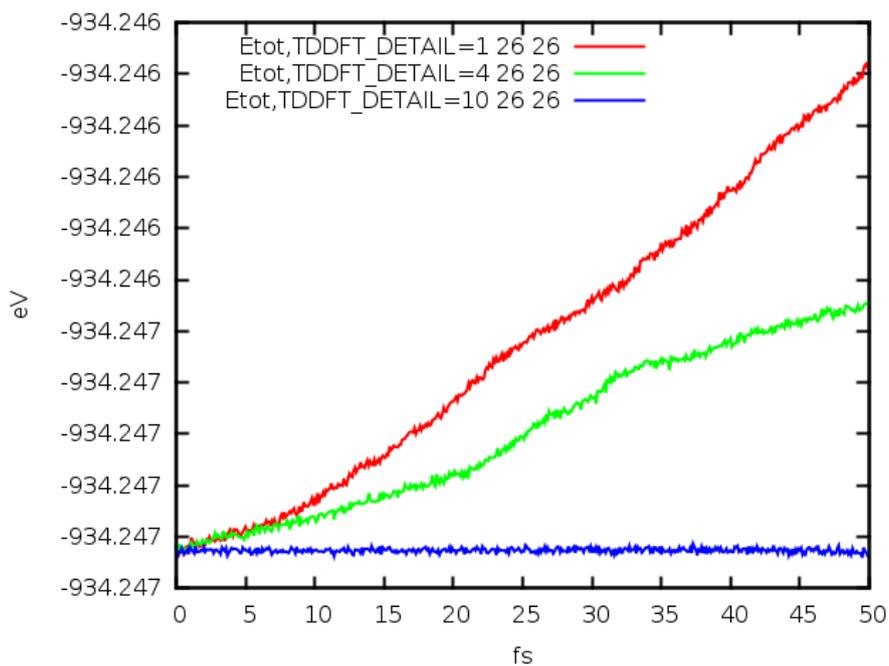
### b. 使用适当的绝热窗口

```

1          1
JOB        = tddft
MD_DETAIL = 1, 1000, 0.1, 300,300
IN.ATOM    = atom.config
in.psp1    = 31-Ga.LDA.fhi.UPF
in.psp2    = 33-As.LDA.fhi.UPF
TDDFT_DETAIL = 4      26      26

```

*MDSTEPS-Etot plot:*



### c. 使用更高的精度 (或 convergence=difficult)

55 个 Ag 原子。

*etot.input* 及低精度

```

4 1
IN.ATOM      = xatom
JOB          = TDDFT
MD_DETAIL    = 1, 100, 0.1, 300, 300
IN.PSP1      = vwr.Ag+U.UPF

```

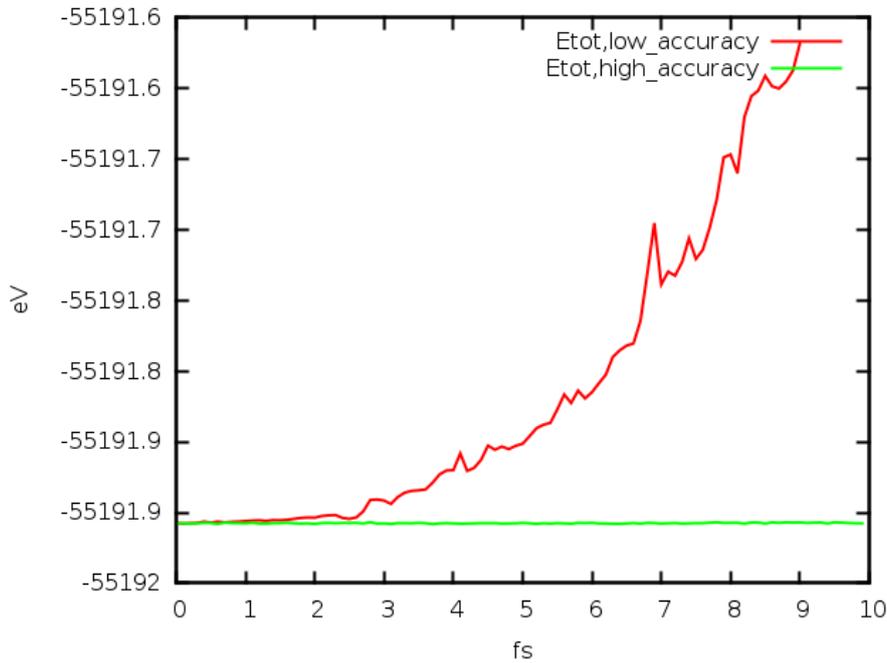
*etot.input* 及高精度

```

4 1
IN.ATOM      = xatom
JOB          = TDDFT
MD_DETAIL    = 1, 100, 0.1, 300, 300
IN.PSP1      = vwr.Ag+U.UPF
E_ERROR      = 1.00E-005
RHO_ERROR    = 1.00E-005

```

*MDSTEPS-Etot plot:*



### A.13 JOB=NAMD

非绝热分子动力学 (*NAMD*)。像 *TDDFT* 一样, *NAMD* 是一种模拟载流子动力学的方法。它更适用于难以进行完整 *TDDFT* 模拟的大体系。它忽略了从载流子运动到核运动的反馈, 或者其他电子的电子结构变化。*NAMD* 模拟的想法是, 其余的电子 (除了这个载流子) 可以用占据的价态来描述 (就像在通常的 *Born-Oppenheimer MD* 中)。因此, 核运动以及运动过程中的电子结构, 完全可以用 *BO-MD* 来描述。这种 *BO-MD* 运动可以由一个含时的哈密顿量  $H(t)$  来描述。因此, *NAMD* 是通常的 *BO-MD* 的一个副产物。模拟的载流子基于 *BO-MD* 哈密顿量  $H(t)$ , 目的是研究波函数  $\psi(t)$  的载流子动力学。这相当于说  $\psi(t)$  的占据数为 0 (所以  $\psi(t)$  与核运动和  $H(t)$  之间没有反馈)。  $\psi(t)$  满足含时的薛定谔方程  $i\partial\psi(t)/\partial t = H(t)\psi(t)$ , 或它的变化, 包括像面跳跃 (*surface hopping*), 玻尔兹曼修正 (*Boltzmann correction*), 或波函数坍塌 (*wave function collapsing*) 等效应。虽然还有很多问题, 但我们仅关注这个额外的电子的动力学过程, 而对核运动或其他电子的响应不关注, 那么 *NAMD* 便是研究这种问题的方法。

要进行 *NAMD* 研究, 首先执行 *JOB=NAMD* 计算, 这与 *JOB=MD* 完全相同, 也是使用 *MD\_DETAIL* 来进行模拟。但是, *JOB=NAMD* 将输出文件: *OUT.NAMD* 和 *ugioallxxxxx*, 这是由 *NAMD\_DETAIL* 控制的。它也可以使用从

*TDDFT\_SPACE*, *TDDFT\_TIME*, *TDDFT\_STIME*, *TDDFT\_AFIELD* 设置的外部势等。在 “*MD\_DETAIL=iMD,...*” 中, 它只能使用 *iMD=1* (Verlet 算法), 但也可以在续算时使用 *iMD=11*。续算时, 必须将之前运行的 *OUT.WG* 复制为 *IN.WG*, 并在 *etot.input* 中设置 *IN.WG=T*。另外, *OUT.RHO* 也可以复制为 *IN.RHO*。其次, 应该使用 (或复制) 最后一步 NAMD 模拟的 *final.config* 作为 *IN.ATOM* 的输入文件。最后, 应该在 *etot.input* 中为最后一步 NAMD 模拟的的终止时间设置适当的 *TDDFT\_STIME* (例如, *TDDFT\_STIME=1000*, 单位为 *fs*)。 (**注意**): 对于 NAMD 的续算, *MD\_DETAIL* 中的时间步长 *DT* 不能改变! 续算结束后, 输出将被添加到原来的 *OUT.NAMD* 和 *ugioallxxxxx* 中。

在 *PWmat JOB=NAMD* 计算完成后, 可以使用 *module 21* 中的 “*namd\_dm.x*” 来实现真正的非绝热分子动力学。可以进行多次运行以探索不同的情况。

### A.13.1 NAMD\_Boltzman.x

**警告:** 我们强烈建议使用 “*namd\_dm.x*” 来模拟 Boltzman NAMD, 而不是 “*NAMD\_Boltzman.x*”。更多信息请参考 *module 21*。在这个模块中, 我们通过修改传统的密度矩阵, 开发了一种新的 NAMD 模拟方法, 该方法考虑了 *detailed balance* 和退相干效应 (*decoherence*)。

该程序是一个开源代码, 使用 *JOB=NAMD* 输出的 *OUT.NAMD* 进行 NAMD 模拟。输入文件 *NAMD.input* 的内容如下:

```

100      ! MDstep: 应该与 etot.input 中的
        !           "MD_DETAIL=iMD,MDstep,dtMD,T1,T2"
        !           的 MDstep 相同
21       ! nstates: mst2-mst1+1, 根据 etot.input 中的
        !           "NAMD_DETAIL = mst2,mst1,mout"设置
1.0     ! dtMD (fs): 类似第一行, 应该与 "MD_DETAIL"的 dtMD 相同
1 300 0.3 ! e(1)/h(-1), 温度 ($K$),
        ! win_Boltz(eV),
        ! 温度可以不同于 T1,T2
5       ! mout: 类似第一行, 应该与 "MD_DETAIL"的 mout 相同

```

*win\_Boltz* 定义了绝热窗口, 但  $|E_{i1}-E_{i2}|$  小于这个窗口时, 那么这两个 *states* 之间的跃迁将被乘以一个玻尔兹曼系数, 以恢复这两个 *states* 之间的 *detail balance*。如果 *win\_Boltz=0*, 则不添加玻尔兹曼系数。

像在 TDDFT 模拟中一样，波函数  $\psi(t)$  将由绝热态  $\phi_i(t)$  展开 (取自 BO-MD 本征态)，此时  $\psi(t) = \sum_{i=m_1, m_2} C_i(t)\phi_i(t)$ 。初始系数  $C_i(t=0)$  将由 *NAMD.cc\_init* 输入。它的内容如下：

```
21      # nstate=mst2-mst1+1
0.707,0.0 # C_1(0)
0.0,0.0   # C_2(0)
0.707,0.0 # C_3(0)
0.0,0.0   # C_4(0)
.....
```

*NAMD\_Boltzman.x* 运行的输出写在 *NAMD.graph.aveE*, *NAMD.graph.eigen*, *NAMD.graph.cc* 中。其中 *NAMD.graph.eigen* 保存了每个绝热态  $\phi_i(t)$  的本征能量  $E_i(t)$ , *NAMD.graph.aveE* 保存了  $\psi(t)$  的能量与时间  $t$  的关系。*NAMD.graph.cc* 保存了展开系数  $C_i(t)$  与时间  $t$  的关系。这些数据都可以用于绘图，或直接使用 *gnuplot* 的 *plot.db* 或 *plot2.db* 进行绘制 (`> gnuplot plot.db`)。

最后，波函数  $\psi(t)$  也可以在实空间  $\psi(r)$  中绘制，间隔为  $mout*dtMD$  (根据 *NAMD.input* 中定义值)。这也可以通过执行 *NAMD\_psi.x* 来完成。

### A.13.2 示例 B.14.2: NAMD

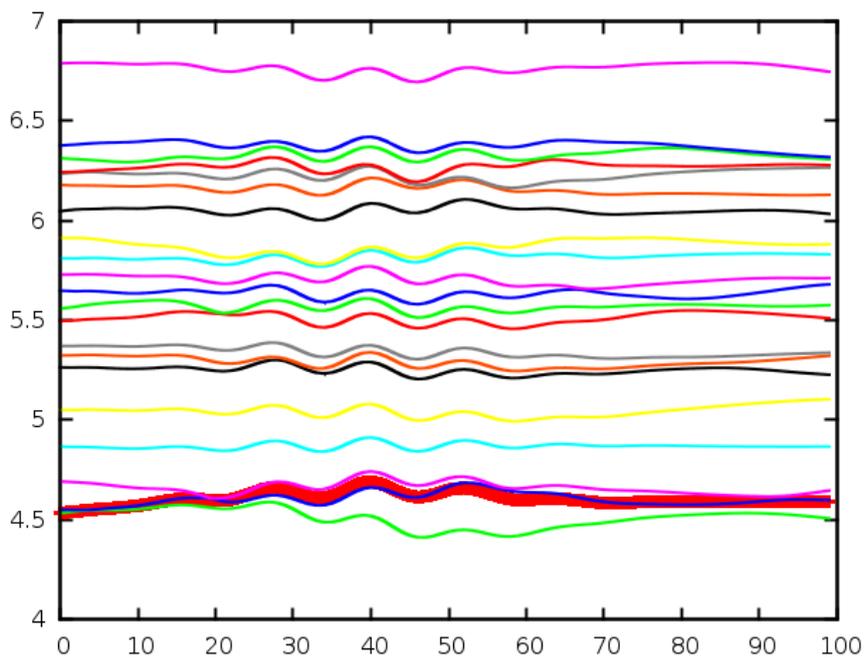
第一步，运行 *PWmat*。

*etot.input*:

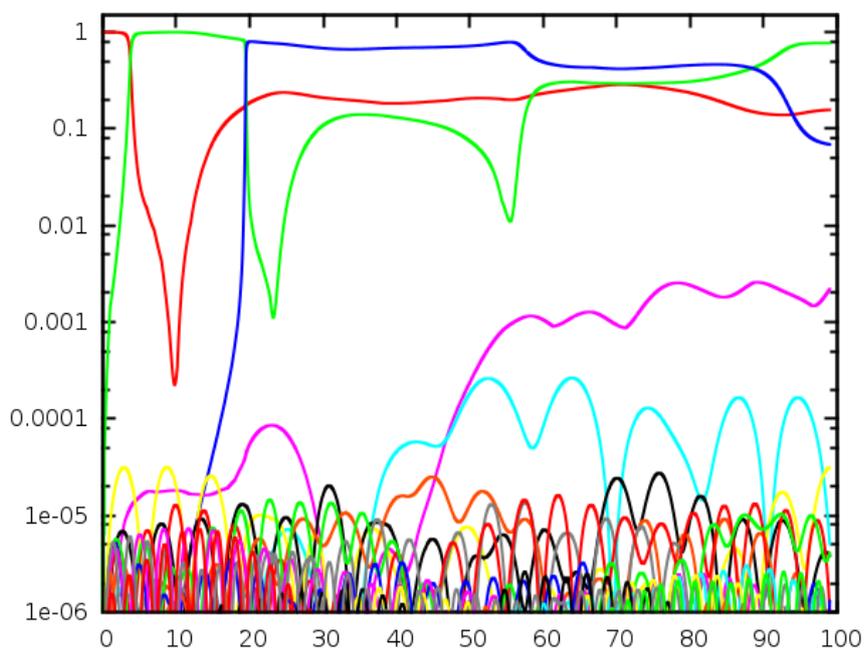
```
4          1
IN.ATOM   = atom.config
JOB        = NAMD
MD_DETAIL = 1, 100, 1.0, 1000, 500
NAMD_DETAIL = 295,315,5
NUM_BAND  = 335
TDDFT_TIME = 2, 4, 1, 40, 20, 0.5
TDDFT_SPACE = 3, 5,0.5,0.5,0.5, 0.02, 5.
TDDFT_STIME = 0.0
IN.PSP1    = Ga.nc.pbe.UPF
IN.PSP2    = As.nc.pbe.UPF
IN.PSP3    = Cu.nc.pbe.UPF
```



绘制 *NAMD.graph.eigen*, *NAMD.graph.avE*

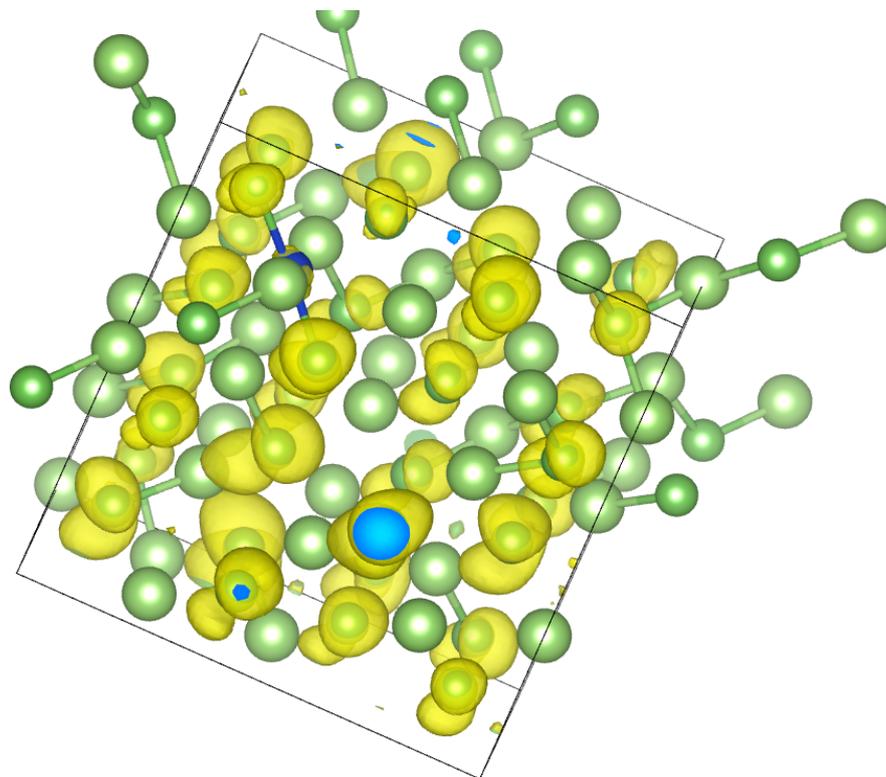


绘制 *NAMD.graph.cc*



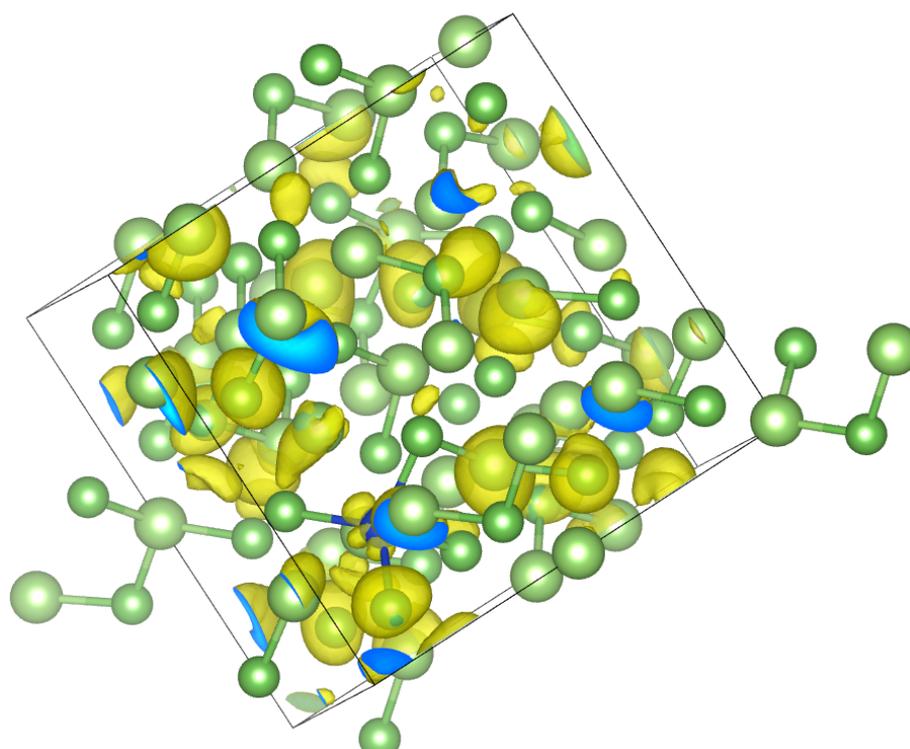
使用 *NAMD\_psi.x* 绘制波函数

```
> NAMD_psi.x
```



*plot\_wg.x* 绘制波函数

```
> plot_wg.x
```



# 参考文献

## § *PWmat Reference*

- [1] Jia, W., Fu, J., Cao, Z., Wang, L., Chi, X., Gao, W. & Wang, L. W. (2013). Fast plane wave density functional theory molecular dynamics calculations on multi-GPU machines. *Journal of Computational Physics*. 251, 102-115.
- [2] Jia, W., Fu, J., Cao, Z., Wang, L., Chi, X., Gao, W. & Wang, L. W. (2013). The analysis of a plane wave pseudopotential density functional theory code on a GPU machine. *Computer Physics Communications*. 184(1), 9-18.
- [3] Zhi Wang, Shu-Shen Li, and Lin-Wang Wang. Efficient Real-Time Time-Dependent Density Density Functional Theory Method and its Application to a Collision of an Ion with a 2D Material. *Physical Review Letters*. 114, 063903(2015).
- [4] Verlet, Loup. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard Jones Molecules. *Physical Review*. 159, 98-103(1967).
- [5] A. Brünger, C. L. Brooks III, M. Karplus. Stochastic boundary conditions for molecular dynamics simulations of ST2 water. *Chem. Phys. Letters*, 1984, 105 (5) 495-500.
- [6] Nose, S. A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods. *Journal of Chemical Physics*. 81, 1(1984).
- [7] Hoover, William G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distribution. *Phys. Rev. A*. 31, 3(1985).
- [8] Berendsen to be filled later
- [9] Berendsen to be filled later, for cell scaling

- [10] M. Parrinello, A. Rahman. *Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. Journal of Applied Physics* 52, 7182 (1981).
- [11] D. Quigley, M.I.J. Probert. *Constant pressure Langevin dynamics: theory and application. Computer Physics Communications* 169(2005) 322-325.
- [12] G.J. Martyna, J.T. Tobias, M.L. Klein. *Constant pressure molecular dynamics algorithms, J. Chem. Phys.* 101(5)(1994) 4177-4189.
- [13] O. Andreussi, I. Dabo and N. Marzari. *Revised self-consistent continuum solvation in electronic-structure calculations. J. Chem. Phys.* 136, 064102(2012).
- [14] Reed, Fried, and Joannopoulos. *Phys.Rev.Lett.*, 90, 235503 (2003).
- [15] K. Letchworth-Weaver, T.A. Arias *Joint density functional theory of the electrode-electrolyte interface: Application to fixed electrode potentials, interfacial capacitances, and potentials of zero charge. Phys. Rev. B* 86, 075140 (2012).
- [16] H. Jonsson, G. Mills and K. W. Jacobsen. 'Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions' in 'Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations', ed. B. J. Berne, G. Ciccotti and D.F.Coker(World Scientific, 1998).
- [17] G. Henkelman and H. Jonsson, *Improved Tangent Estimate in the NEB method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points, J. Chem. Phys.* 113, 9978 (2000)
- [18] G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jonsson, *A Climbing-Image NEB Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths, J. Chem. Phys.* 113, 9901 (2000)
- [19] Esben L. Kolsbjerg, Michael N. Groves, and Bjork Hammer, *An automated nudged elastic band method, J. Chem. Phys.* 145, 094107 (2016)
- [20] Erik Bitzek, Pekka Koskinen, Franz Gahler, Michael Moseler, and Peter Gumbsch, *Structural Relaxation Made Simple, PRL* 97, 170201 (2006)
- [21] Miguel A. L. Marques, Micael J. T. Oliveira, Tobias Burnus. *LIBXC: a library of exchange and correlation functionals for density functional theory. Comput. Phys. Commun.* 183, 2272(2012).

- [22] Susi Lehtola, Conrad Steigemann, Micael J. T. Oliveira, Miguel A. L. Marques. Recent developments in LIBXC-A comprehensive library of functional for density functional theory. *Software X*, 7, 1(2018).
- [23] P Gomes Dacosta, O H Nielsen and K Kunc. Stress theorem in the determination of static equilibrium by the density functional method. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19, 3163-3172(1986)
- [24] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and S. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* 132, 154104 (2010).
- [25] Kiran Mathew, Ravishankar Sundararaman, Kendra Letchworth-Weaver, T. A. Arias, and Richard G. Hennig. Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways. *The Journal of Chemical Physics* 140, 084106 (2014).
- [26] Oliviero Andreussi, Ismaila Dabo, and Nicola Marzari. Revised self-consistent continuum solvation in electronic-structure calculations. *The Journal of Chemical Physics* 136, 064102 (2012).
- [27] G. Fisicaro, L. Genovese, O. Andreussi, N. Marzari, S. Goedecker. A generalized Poisson and Poisson-Boltzmann solver for electrostatic environments. *The Journal of Chemical Physics* 144, 014103 (2016).
- [28] J.Ma, L.-W. Wang. Using Wannier functions to improve solid band gap predictions in density functional theory. *Sci. Rep.* 6, 24924 (2016).
- [29] M. Cococcioni, S. de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction Parameters in the LDA+U method, *Phys. Rev. B*, 71, 035105 (2005).
- [30] Fan Zheng, Hieu H. Pham, Lin-Wang Wang. Effects of the c-Si/a-SiO<sub>2</sub> interfacial atomic structure on its band alignment: an ab initio study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 32617 (2017).
- [31] I. Souza, J. Íñiguez, and D. Vanderbilt. First-Principles Approach to Insulators in Finite Electric Fields, *Phys. Rev. Lett*, 89, 117602 (2002).

- [32] A. Pieper, M. Kreutzer, A. Alvermann, M. Galgon, H. Fehske, G. Hager, B. Lang, G. Wellein. *High-performance implementation of Chebyshev filter diagonalization for interior eigenvalue computations*, *J. Comp. Phys.* 325 (2016) 226 – 243
- [33] G. Henkelman and H. Jónsson, *A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives*, *J. Chem. Phys.* 111, 7010(1999).
- [34] A. Heyden, A. T. Bell, and F. J. Keil, *Efficient methods for finding transition states in chemical reactions: Comparison of improved dimer method and partitioned rational function optimization method*, *J. Chem. Phys.* 123, 224101, (2005).
- [35] D. Porezag and T. Frauenheim and T. Köhler and G. Seifert and R. Kaschner. *Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon*, *PRB.* 51 12947 (1995).
- [36] M. Elstner and D. Porezag and G. Jungnickel and J. Elsner and M. Haugk and T. Frauenheim and S. Suhai and G. Seifert. *Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties*, *PRB* 58, 7260 (1998).
- [37] B. Aradi and B. Hourahine and Th. Frauenheim, *DFTB+, a Sparse Matrix-Based Implementation of the DFTB Method*, *jpca.*26, 5678 (2007).
- [38] Hourahine, B. and Sanna, S. and Aradi, B. and Köhler, C. and Niehaus, T. and Frauenheim, Th., *Self-Interaction and Strong Correlation in DFTB*, *jpca*, 26, 5671 (2007)
- [39] Yang, Y. and Yu, H. and York, D. and Cui, Q. and Elstner, M., *Extension of the Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method: Third-Order Expansion of the Density Functional Theory Total Energy and Introduction of a Modified Effective Coulomb Interaction*, *jpca*, 111, 10861 (2007).
- [40] Zhechkov, L. and Heine, Th. and Patchkovskii, S. and Seifert, G. and Duarte, H. A., *An Efficient a Posteriori Treatment for Dispersion Interaction in Density-Functional-Based Tight Binding*, *jctc*, 1, 841-847 (2005).

- [41] Gaus, M. and Cui, Q. and Elstner, M. *DFTB3: Extension of the Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method*, *jctc*, 7, 931-948 (2011).
- [42] Grimme, S. and Antony, J. and Ehrlich, S. and Krieg, H., *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction for the 94 elements H-Pu*, *jcp*, 132, 154104 (2010).
- [43] Grimme, S. and Ehrlich, S. and Goerigk, L., *Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory*, *jcp*, 32, 1456-1465 (2011).
- [44] Caldeweyher, Eike and Ehlert, Sebastian and Hansen, Andreas and Neugebauer, Hagen and Spicher, Sebastian and Bannwarth, Christoph and Grimme, Stefan, *A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction*, *jcp*, 15, 154122 (2019).
- [45] Tkatchenko, Alexandre and Scheffler, Matthias, *Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data*, *PRL*, 102, 073005 (2009).
- [46] Aradi, B. and Niklasson, A. M. N. and Frauenheim, T., *Extended Lagrangian Density Functional Tight-Binding Molecular Dynamics for Molecules and Solids*, *jctc*, 11, 3357-3363 (2015).
- [47] Hourahine, B. and Aradi, B. and Blum, V. and Bonafé, F. and Buccheri, A. and Camacho, C. and Cevallos, C. and Deshayes, M. Y. and Dumitrică, T. and Dominguez, A. and Ehlert, S. and Elstner, M. and van der Heide, T. and Hermann, J. and Irle, S. and Kranz, J. J. and Köhler, C. and Kowalczyk, T. and Kubař, T. and Lee, I. S. and Lutsker, V. and Maurer, R. J. and Min, S. K. and Mitchell, I. and Negre, C. and Niehaus, T. A. and Niklasson, A. M. N. and Page, A. J. and Pecchia, A. and Penazzi, G. and Persson, M. P. and Řezáč, J. and Sánchez, C. G. and Sternberg, M. and Stöhr, M. and Stuckenberg, F. and Tkatchenko, A. and Yu, V. W.-z. and Frauenheim, T., *DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations*, *jcp*, 12, 124101 (2020).
- [48] Bannwarth, Christoph and Ehlert, Sebastian and Grimme, Stefan, *GFN2-xTB—An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum*

- chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions, jctc, 15, 1652-1671 (2019).*
- [49] Grimme, Stefan and Bannwarth, Christoph and Shushkov, Philip, *A robust and accurate tight-binding quantum chemical method for structures, vibrational frequencies, and noncovalent interactions of large molecular systems parametrized for all spd-block elements (Z=1-86), jctc, 13, 1989 (2017).*
- [50] Bitzek, Erik and Koskinen, Pekka and Gähler, Franz and Moseler, Michael and Gumbach, Peter, *Structural Relaxation Made Simple, PRL, 97, 170201 (2006).*
- [51] Rappe, A. K. and Casewit, C. J. and Colwell, K. S. and Goddard III, W. A. and Skiff, W. M., *UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations, jacs, 114, 10024-10035 (1992).*