**밀도 범함수 이론에 사용되는 Pseudopotential에 대해**

PseudoPotential은 밀도범함수이론을통해 슈뢰딩거 방정식을 Kohn Sham 방법을 통해 푸는 과정에서, 실제 원자에 존재하는 Core Electron부분을 간략화한 변형된 형태의 Potential이다. Core Electron의 경우 파동함수가 물리적으로 빠르게 진동하는데, 이는 수치적으로 슈뢰딩거 방정식을 푸는데 사용하는 Fast Fourier Transform과정에서 더욱 촘촘한 Grid를 필요료하게 된다. 그렇기에 계산량은 더욱 증가하게되는데, 우리가 구하고자하는 특성들은 대부분 최외각 전자들의 상호작용에 따른 결과이므로 이러한 계산과정을 간략화 해도 물리적인 값을 근사하게 도출하는데 큰 무리가 없다. 따라서, 이러한 착상에 따라 도입된 것이 Pseudo Potential인 것이다. 이는 실용적인 관점에서 매우 유용하다. 이론적으로 PseudoPotential은 CoreElectron에 대한 전자밀도를 더욱 부드러운 형태의 전자밀도로 대체한다. 이 부드러운 전자밀도는 실제 CoreElectron을 고려했을때의 물리적, 수학적 특성을 그대로 만족할 수 있도록 선택한다. 이러한 방법을 통해 CoreElectron에 대한 성능은 이후 후속계산에서 부드러운 전자밀도를 통해 얻은 근삿값으로 대체되게 된다. 이것이 Frozen core approximation이며, 이러한 Potential은 거짓 퍼텐셜이라는 의미로 Pseudo Potential 이라고 한다. Frozen core Approximation을 포함하지 않는계산은 All Electron 계산이라고 하며, 덜쓰인다.

본래 Pseudo Potential은 개별 원자에 대해 개발된 것이지만, 슈도퍼텐셜은 추가적인 개선없이도 다른 Chemical Environment에 있는 원자에 대해서도 만족할만한 결과를 준다. 이러한 성질을 Pseudo Potential의 Transferbility라고 한다. 따라서 DFT를 사용할수있게 해주는 상용 코드들은 주기율표상의 모든원자에 대한 Pseudo Potential을 포함한다.

각 슈도포텐셜에는 Energy Cutoff의 최솟값이 명시되어있다. 이 최소 Energy Cutoff가 클수록 더 Hard한 Pseudo potential이라고 한다. 반대로 더 Energy Cutoff가 낮을수록 Soft한 PseudoPotential이라고 한다. 낮은 Cutoff Energy를 요구하는 Pseudopotential은 적은 수의 평면파(Plane Wave)로도 전자 밀도를 표현할 수 있어 계산 속도가 빠름. 가장 널리 사용되는 Pseudo Potential은 Vanderbilt의 연구를 기반으로하는 Ultrasoft pseudopotential(USPP)이다. 그 이름에서 짐작할 수 있듯, 다른 Potential에 비해 상대적으로 낮은 Cutoff를 사용한다. 하지만 USPP는 각 원자에 대한 Pseudo Potential을 구성하는 과정에서 몇가지 경험적인 값들을 정할 필요가 있다는 단점이 있다. 최근 많은 DFT관련 프로그램들은 충분히 합리적으로 개발되었고, 많은 테스트를 거친 USPPs를 포함하기도 한다. USPPs의 단점을 개선한 PseudoPotential은 Blochl이 처음 개발하고, 이후 Kresse 및 Koubert가 개선한 Projector Augmented Wave PAW방법이 있다. 그들은 USPPdhk PAW 그리고 다른 ALL electron계산을 비교했다. 그들의 연구에 따르면 세심하게 개발된 USPP와 PAW는 대부분의 경우에서 동일한 결과를 보이며, 이 결과는 All Electron을 통해 얻은 계산과도 잘 맞는다는 것을 보였다. 자기모멘트가 강하거나 전기음성도 차이가 큰 원자들로 구성된 경우 PAW가 조금더 낫다. USPP와 PAW이외에도 Pseudo Potential에는 Norm Conserving PseudoPotential이 존재한다. 이렇게 Exchange Correlation Funtional 과 PseudoPotential등의 근사가 DFT에는 포함되기 댸문에, 몇몇 특성들의 경우 실제 실험과 차이가 나게 된다. 따라서, DFT를 사용하는 사람은 어떤 상황에서 DFT가 정확도가 떨어지는지를 알아야한다.

**Exchange Correlation Function에 대해**

일반적으로 우리가 고려하는 다체 시스템의 슈뢰딩거 방정식의 해를 구하는 것은 어렵다. 이에 Kohn과 Sham은 에너지 범함수의 에너지를 최소화하는 방법으로 바닥상태의 에너지를 구할수 있는 해법을 제시했다. 이는 Single Particle equation집합의 해를 Self Consistent 즉 이전 시행의 결과와 비교하며 차이가 일정 수준 이하가 될떄까지 시행을 반복하는 방법으로 수렴시키는 방법으로 달성할 수 있다. 하지만 이 방법에는 Exchange Correlation Functional을 정의해야하는 단점이 있다. 원자핵을 정지된 상태로 두고, 주위 전위간의 상호작용을 고려해 전자의 최적의 위치를 찾아야하기 때문이다. 이후 원자의 위치를 이동시키는데, 이때 전위상호작용을 설명하는 함수가 필요한것이다.

Hohenberg Kohn이론을 통해 정의되는 Exchange Correlation Function의 정확한 형태는 알 수 없다. 하지만 Uniform Electron Gas의 경우는 Electron Correlation Function의 정확한 형태를 알 수 있다. 이 경우 전자의 밀도가 모든 공간상의 점에서 일정하다. 실제 재료에서는 화학결합을 정의하는 과정에서 전자 밀도에 변화가 생기기 때문에 Uniform Electron gas,는제한적으로 생기지만, 이는 Kohn sham 방법을 실제로 사용할 수 있는 방법을 제시한다. 이를 위해 각 위치에서 전자 밀도를 확인하고 이 전자밀도에 대한 Exchange Correlation Functional은 Uniform Electron gas에 대한 이미 알려진 Exchange Correlation을 기반으로한다. 이 방식의 경우 Exchange Correlation을 구하기 위해 특정 지점 부근의 밀도만 사용한다. 이를 LDA라고 한다. LDA는 Kohn Sham방정식을완전히 정의하는 방식을 제공하지만 LDA를 통해 근사한 Exchange Correlation functional의 경우 정확한 functional 과는 차이가 있어 완벽히 풀수없다. 이 국소 전자밀도에 1차 미분까지 더한 GGA가 있다. 이 GGA는 PBE, PW방법이 있다. 또한 2차미분 또는 정확한 Correlation항을 추가한 Meta나 Hybrid GGA방법도 존재한다.

슈도포텐셜을 적절히 선택하는 방법

DFT(밀도범함수 이론) 계산을 수행할 때, 적절한 슈도퍼텐셜(Pseudopotential)을 선택하는 것은 중요한 문제이다. 다양한 UPF(Quantum Espresso에서 사용하는 포맷) 파일들이 존재하기 때문에 어떤 것을 선택해야 하는지 초보자들에게는 혼란스러울 수 있다. 슈도퍼텐셜의 차이는 단순히 계산을 실행하기 위한 요소가 아니라, 특정한 물리적 근사(approximation)에 기반하여 전자-이온 핵의 상호작용을 다르게 모델링하는 방식이다. 따라서 계산하려는 물질의 전자구조 특성과 연구 목표에 따라 적절한 슈도퍼텐셜을 선택해야 한다.

슈도퍼텐셜은 코어(core) 전자들을 제거하고, 가전자(valence electron)와 이온 핵 사이의 유효적인 상호작용을 모델링하는 방식이다. 핵심적인 요구 조건은 특정 구(sphere) 바깥에서 Kohn-Sham 올-일렉트론(all-electron) 파동함수와 동일한 전자 밀도를 재현하는 것이다. 이렇게 하면, 슈도퍼텐셜로 모델링된 이온이 실제 원자의 산란(scattering) 특성과 일치하도록 보장할 수 있다. 이때, 슈도퍼텐셜이 생성되는 방식에 따라 특정 에너지 범위 내에서 이 일치성을 유지하는 정도가 다르다. 범위가 넓을 경우 "전이성(transferability)"이 높고, 다양한 환경에서도 신뢰할 수 있는 슈도퍼텐셜이 된다.

슈도퍼텐셜은 DFT 계산 내에서 생성되었기 때문에, 어떤 DFT 근사(approximation)를 기반으로 했는지에 따라 성능이 다르다. 대표적인 예로는 LDA(국소밀도근사, Local Density Approximation) 기반과 PBE(GGA 일반화된 기울기 근사, Generalized Gradient Approximation) 기반의 차이가 있다. LDA는 전자 밀도가 균일한 시스템에서 상대적으로 좋은 성능을 보이지만, PBE는 보다 넓은 범위에서의 전자 상호작용을 보다 정밀하게 모델링할 수 있다. 따라서 어떤 물질을 다루는지, 어떤 계산을 수행하는지에 따라 적절한 슈도퍼텐셜을 선택해야 한다.

DFT 계산에서 적절한 슈도퍼텐셜을 선택하려면, 이러한 이론적 배경을 대략적으로라도 이해하는 것이 필요하다. 그러나 초보자의 경우, 기존 연구나 전문가의 조언을 참고하여 검증된 슈도퍼텐셜을 선택하는 것이 일반적이다. Quantum Espresso 공식 문서나, 관련 연구 논문에서 사용된 슈도퍼텐셜을 참고하는 것이 좋은 방법이다. 만약 특정 물질에 대해 최적화된 슈도퍼텐셜이 없다면, 직접 생성하는 것도 가능하지만, 이는 고급 단계에서 필요한 작업이므로 일반적인 연구에서는 기존에 검증된 것을 사용하는 것이 효율적이다.

궁극적으로, 슈도퍼텐셜을 선택하는 것은 단순한 기술적인 문제가 아니라, 연구 대상과 목표에 따라 달라지는 물리적 근사에 대한 이해가 필요하다. 시간이 지나면서 이론적 배경을 익히면, 특정한 연구 주제에 맞춰 직접 새로운 슈도퍼텐셜을 생성하는 것도 가능하다. 하지만 대부분의 경우 기존에 잘 검증된 슈도퍼텐셜을 적절히 선택하는 것이 더 효율적이며, 이를 위해서는 연구 분야에서 일반적으로 사용되는 슈도퍼텐셜을 조사하는 것이 중요하다.

기본적인 가이드라인 : Ultrasoft Pseudopotential(USPP)의 경우 평균적으로 ecutwfc 25~50Ry, ecutrho는 ecutwfc의 4배

**Convergence test**

컨버전스 테스트(convergence test)는 밀도범함수이론(DFT) 계산에서 계산 정확도와 효율성을 최적화하기 위해 수행하는 과정이다. 일반적으로 컷오프 에너지(ecutwfc, ecutrho), k-point 그리드, 진동수 범위 등을 변화시키면서, 특정 물리량(에너지, 힘, 전자밀도 등)이 수렴(converge) 하는지를 확인한다.

컨버전스 테스트의 핵심 목표는 최소한의 계산 비용으로 충분한 정확도를 확보하는 것이다. 예를 들어, 컷오프 에너지를 증가시키면서 총 에너지가 일정한 값으로 수렴하는 지점을 찾으면, 그 값을 이후 모든 계산에서 사용할 수 있다.

컨버전스 테스트는 너무 낮은 설정값을 사용해 잘못된 결과를 얻는 것을 방지하는 동시에, 불필요하게 높은 값을 선택해 계산 비용이 과도하게 증가하는 것을 막기 위한 필수적인 과정이다.

**계산 정확도 설정 파라미터들**

Quantum Espresso에서 구조 최적화 및 전자 구조 계산의 속도와 정확도를 결정하는 주요 파라미터는 크게 두 가지 그룹으로 나눌 수 있다. `ecutwfc`, `ecutrho`, `kpoints`는 각 iteration의 계산 속도를 결정하는 요소이며, `forc\_conv\_thr`, `etot\_conv\_thr`는 계산이 언제 멈출지를 결정하는 수렴 기준으로, 설정 값이 엄격할수록 iteration 횟수가 증가할 수 있다. 설명한 5개의 파라미터는 모두 정확도와 관련이 있다.

우선, `ecutwfc`(파동함수 절단 에너지)와 `ecutrho`(전자 밀도 절단 에너지)는 평면파 기반의 DFT 계산에서 사용되는 기준 에너지 값을 의미한다. 일반적으로 `ecutrho`는 `ecutwfc`의 4배 정도로 설정되며, 값이 클수록 계산 정확도가 증가하지만 iteration당 계산 시간이 길어진다. 또한, `kpoints`는 브릴루앙 존에서 샘플링하는 점의 개수를 의미하며, 더 많은 `kpoints`를 사용하면 전자 구조의 정확도가 올라가지만 개별 iteration의 계산 시간이 증가한다. 따라서, 이 세 가지 파라미터는 각 iteration의 실행 속도와 메모리 사용량을 직접적으로 결정한다.

반면, `forc\_conv\_thr`(힘 수렴 임계값)과 `etot\_conv\_thr`(총 에너지 변화 수렴 임계값)은 최적화 과정이 언제 멈출지를 결정한다. `forc\_conv\_thr`는 원자에 작용하는 힘이 특정 값 이하로 작아질 때 계산이 종료되도록 하며, `etot\_conv\_thr`는 iteration마다 총 에너지 변화량이 특정 값 이하가 될 때 멈추도록 한다. 이 값들을 엄격하게 설정하면 더 정밀한 최적화 결과를 얻을 수 있지만, iteration 횟수가 늘어나 전체 계산 시간이 증가할 수 있다. 따라서, 시스템에 따라 계산 비용과 정확도 간의 균형을 맞추는 것이 중요하다. 텍스트, 스크린샷, 메뉴, 책이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.

Total Force는 수렴이 더디다가 마지막에 한번에 수렴이 한번에 되는 경향을 보인다.

텍스트, 스크린샷, 폰트, 번호이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.

텍스트, 스크린샷, 폰트, 번호이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다. 텍스트, 스크린샷, 폰트, 번호이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.