**Quantum Espresso에서 DFT를 명시적으로 지정하지 않으면?**

**기본적으로 사용되는 DFT함수**

Quantum Espresso에서 &SYSTEM 섹션에 input\_dft 옵션을 지정할 수 있다. 하지만 지정되어있지 않으면 사용하는 가상 퍼텐셜 UPF파일의 XC교환상관함수에 따라 자동으로 설정된다. 텍스트, 영수증, 폰트, 화이트이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.인풋파일에 이와 같이 UPF 가상퍼텐셜 파일이 입력되어있다면, GGA-PBE 함수가 기본적으로 사용된다고 보면된다. Quantum Espresso에서는 기본적으로 사용하는 퍼텐셜의 XC함수와 일치하는 방식으로 DFT를 자동 선택한다.

**DFT를 직접 지정하려면?**

만약 다른 DFT함수를 사용하고 싶다면 &SYSTEM에 input\_dft옵션을 추가하면 된다. 한가지 주의할 것이, DFT 방식을 변경한다고 해도 가상 퍼텐셜은 여전히 그 퍼텐셜 파일의 값들을 계산한 DFT함수에 맞춰져있기 때문에, 입력한 DFT함수와 가상 퍼텐셜이 일치하지 않으면 정확도가 떨어질 수 있다.

따라서 내가 사용하고자 하는 DFT에 맞는 가상퍼텐셜 파일을 찾아 적용해야한다. 가상 퍼텐셜 파일은 Quantum Espresso에서 공식적으로 제공하고 있으며 아래 링크에서 여러 DFT에 대한 가상퍼텐셜을 다운로드 받을 수 있다.  
<https://www.materialscloud.org/discover/sssp/table/efficiency>   
<https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/>   
<http://www.pseudo-dojo.org/>

**Quantum Espresso에서 가상 퍼텐셜이란**

가상 퍼텐셜이란 원자핵과 내부 전자의 영향을 효과적으로 표현해 계산비용을 줄이는 방식이다. 모든 전자를 고려하기 어렵기 때문에, 가상 퍼텐셜을 사용해 유효 코어전자와 원자핵의 영향을 하나의 퍼텐셜 함수로 대체하는 것이다. 이러한 DFT에서의 가상퍼텐셜은 특정한 밀도 범함수에 맞춰 제작된다. 밀도 범함수에 따라 가상퍼텐셜을 산출하는 계산 방법에 차이가 있기 때문에 짝을 맞춰서 사용해야한다.

이러한 가상퍼텐셜은 vdw와는 큰 관련이 없다. DFT에서 가상퍼텐셜은 원자 수준에서 전자-핵 상호작용을 단순화하는 것에 목적이 있다. 따라서 vdw를 포함하는 DFT를 사용할 때, 기존 가상퍼텐셜을 그대로 사용할 수 있다. 그러나 교환함수 자체에 특수한 vdW 보정항을 추가한 DFT의 경우 그 교환함수 계산 방법에 맞는 새로운 가상퍼텐셜을 사용하는게 더욱 정확할 수 있다.

**RASPA와 같은 분자시뮬레이션 소프트웨어의 가상포텐셜**

RASPA는 DFT계산과 사용하는 모델과 목적이 다른 소프트웨어이다. 따라서 같은 가상포텐셜이라는 용어를 사용하고 파일을 사용하지만 개념과 역할에도 차이가 있다.

RASPA에서 가상퍼텐셜은 분자간의 상호작용을 모델링하는 것이기 때문에, 전자구조 계산을 통해 도출되지 않는다. 여기서는 분자 동역학 및 몬테카를로 시뮬레이션을 위한 고전적 포텐셜을 사용하며 보통 레나드 존스와 같은 함수의 형태로 정의된다. 즉 RASPA에서의 가상퍼텐셜은 양자역학적인 의미가 아니라, 원자 “간” 상호작용을 단순화한 경험적 모델이다. Quantum Espresso에서 쓰는 가상퍼텐셜과 의미가 크게 다르지만, 어떠한 상호작용을 단순화하기 위해서라는 목적에 있어서는 공통점이 있다.

✔ RASPA의 가상 퍼텐셜 → 함수 형태로 주어지며, 몇 개의 매개변수(파라미터)로 정의됨.  
✔ Quantum ESPRESSO(QE)의 가상 퍼텐셜 → 미리 계산된 데이터 파일로 저장되며, 특정 수학적 함수 형태를 직접 포함하지 않음. 필요한 계산에서 보간(interpolation)하여 사용됨.

**반복 전자 계산을 효율적으로 푸는 알고리즘 (Normal Block Davidson)**

DFT에서는 전자 밀도를 반복적으로 업데이트하면서 특정한 수렴 기준을 충족하도록 계산한다. 이때Kohn-Sham 방정식을 푸는 과정에서 전자 상태를 보다 효율적으로 계산하기 위한 방법들이 존재한다. Normal Block Davison도 그 방법들중 하나이며, 전자밀도 계산 중 고윳값 문제를 해결하기 위한 알고리즘 중 하나이다. 따라서 Quantum Espresso의 diagonalization 설정을 통해 변경할 수 있으며, david방법은 default로 사용된다. 텍스트, 스크린샷, 영수증, 폰트이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.

텍스트, 스크린샷, 폰트, 디스플레이이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.

**BFGS 알고리즘 : 원자와 이온들의 위치를 반복적으로 업데이트하는 과정에서 사용하는 비선형 최적화기법**

BFGS 알고리즘의 목적은 원자 위치 및 격자를 최적화하는 것이다. 원자들의 위치를 반복적으로 업데이트하면서, 에너지가 최소화되는 안정한 구조를 찾는다. 따라서 Quantum Espresso에서 ION DYNAMICS부분에 사용된다. gradient정보를 통해 효율적으로 최소 에너지를 찾는다. BFGS는 이전에 계산된 힘과 변위를 이용해 다음 최적화 방향을 결정한다. 고전적인 뉴턴 방법보다 계산량을 줄이면서, Hessian 행렬을 효율적으로 업데이트한다. 이 방법은 원자 위치를 반복적으로 변화시키며 힘이 특정 수렴 기준 이하로 떨어질 때까지 계산한다. 이전 섹션에서 다룬 Normal Block Davidson 방법은 전자밀도를 계산하기 위한 과정중의 하나인 대각화 문제를 효율적으로 다룰 수 있는 방법이었다면, 이 BFGS는 원자 위치의 힘과 변위를 기반으로한 최적화에 있어 gradient계산을 빠르고 효율적으로 하여 최적화를 시키기 위한 방법인 것이다. 한가지 중요한 것은 전자밀도가 정확하게 계산 또는 새로 업데이트 되지 않으면 구조 최적화도 정확한 값을 제공하지 못한다. 두 목적의 계산이 서로 간접적인 영향을 줄 수 있다는 것이다.

**표면에너지 구하기**

아래 주어진 식은 고체의 표면 에너지를 계산하는 공식이다.

폰트, 텍스트, 화이트, 디자인이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.

표면 에너지란 단위 면적당 원자가 표면을 형성하기 위해 추가로 필요한 에너지를 의미한다. 재료 내부에서 원자가 존재할 때보다 표면에 존재할 때 더 높은 에너지를 가지게 되는데, 이를 정량적으로 계산하는 식이 위의 식이다.

표면에너지가 높은 물질은 표면을 만들기가 어려워 쉽게 재배열되려는 성질을 가지며, 표면에너지가 낮은 물질은 표면 형성이 용이해 표면이 더 안정적이다.

위 식의 각 항목의 의미를 살펴보면, E\_sub는 표면을 포함한 slab의 총 에너지다. E\_atom\_bluk는 벌크 내 단일 원자의 에너지이다. 이는 재료 내부에서 단일 원자가 가질 수 있는 평균적인 에너지를 의미한다. 벌크 상태에서는 모든 원자가 완전히 대칭적인 환경에 있기 때문에 에너지가 비교적 일정하다. 이 값은 이론적으로 매우 큰 벌크 모델을 사용해 구한다. N은 슬랩 표면을 형성하는 원자의 수이며 슬랩의 크기 및 두께에 따라 달라진다. A는 표면 면적이며 단위로는 A^2을 사용한다. 분모의 2A의 의미는 슬랩 구조에는 두개의 표면이 존재하기 때문에 실제로 두개의 표면을 고려하기 위해 2를 곱해준 것이다.

이러한 표면 에너지의 값이 양수이면 표면을 형성하는 것이 에너지적으로 불리하다는 의미이며, 작거나 0에 가까울수록 표면 형성이 더 유리하다.

**단일항 / 삼중항 상태란?**

**단일항(Singlet, 𝑆=0)**모든 전자가 짝을 이루어(spin-paired) 있음.  
분자의 기본 상태(Ground State)에서 가장 안정적인 상태임.  
자기적 성질이 없으며, 비자성(non-magnetic)임.

**삼중항(Triplet, 𝑆=1)**  
두 개의 전자가 같은 스핀(평행 스핀, ↑↑)을 가짐.  
일반적으로 기본 상태보다 높은 에너지(excited state)에서 존재하는 경우가 많음.  
자기적 성질을 띠며, 자성(magnetic moment)이 존재함.  
삼중항 상태에서는 전자의 배치로 인해 스핀 편극(spin polarization)이 나타남.  
산소분자의 경우 바닥상태가 삼중항 상태이다. O2-는 홀전자가 한 개 존재하는 이중항 상태이다. 즉, O₂⁻는 약한 자기적 성질을 가지며, O₂보다 덜 자기적인 성질을 보인다.(자기모멘트의 크기가 달라서)

대부분의 유기 분자는 기본적으로 단일항 상태(𝑆=0)이며, 삼중항 상태는 보통 여기 상태(excited state)에서 나타남.

**Quantum Espresso에서 Triplet삼중항 상태를 위한 스핀 편극 설정 방법**

O2와 같은 분자는 기본적으로 삼중항 상태이며, 두개의 반점유된 파이 오비탈이 존재한다. 따라서 O2의 전자구조를 정확하게 계산하기 위해서는 스핀 편극을 활성화 해야한다. Quantum Espresso계산에서는 이를 설정하기 위해 nspin설정을 할 수 있다.텍스트, 화이트, 영수증, 폰트이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.

위와같이 nspin을 2로 설정시 스핀 편극이 활성화 된다. 기본적으로 QE는 비자기성 계산을 수행하지만 이 옵션을 사용하면 각 스핀 채널(alpha, beta)를 분리해 계산할 수 있다.

전자는 기본적으로 스핀S=1/2이라는 고유한 양자적 성질을 갖는다. 여러 개의 전자가 존재할 경우 전체 스핀값은 개별 전자들의 합으로 결정된다. 이 스핀이 정렬되면 자기 모멘트가 생성된다. 자기 모멘트는 전자가 가진 자기적인 성질을 나타내는 물리량이다. 전자는 기본적으로 스핀과 궤도운동에 의해 자기 모멘트를 가진다. 원자 단위에서 자기 모멘트는 스핀 방향에 따라 결정되며, 스핀 불균형이 생겼을 때 “전체적인 자기 모멘트”가 형성된다. 자기 모멘트는 스핀 업과 스핀 다운 전자개수의 차이로 인해 생긴다. 스핀 업이 더 많으면 양의 자기모멘트가 생기며 같으면 비자성이다. 따라서 자기 모멘트가 생기려면 스핀의 불균형이 필요하다고 볼 수 있다. 이때 이렇게 생긴 자기 모멘트가 특정한 방향으로 정렬되면 자성을 띄게된다. 모든 원자의 스핀이 같은 방향으로 정렬된 것을 강자성. 스핀 업과 스핀 다운이 교대로 정렬된 것을 반강자성 즉 전체 자기모멘트가 0인 것을 의미한다.

Quantum espresso에서는 특정 원소에 초기 스핀 불균형을 설정할 수 있으며 이를 통해 자기모멘트를 가질 수 있게한다. 초기 자기 모멘트를 설정하지 않을 시, 기본적으로 모든 원자가 비자성(자기 모멘트 = 0)으로 시작한다. 텍스트, 영수증, 폰트, 화이트이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.

여기서 0.5는 스핀업과 다운의 불균형을 의미한다. 이는 자기 모멘트 형성을 유도한다.

또한 tot\_magnetization설정을 통해 전체 시스템에서의 총 자기모멘트(전체 스핀업 – 전체 스핀 다운)를 조절할 수 있다 텍스트, 영수증, 폰트, 화이트이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.

이를 통해 시스템이 전체적으로 삼중항 또는 특정 자성상태를 가지도록 강제할 수 있다.  
O2분자는 기본적으로 삼중항 상태를 가지며, 두개의 스핀업 전자가 존재해야한다. 따라서 스핀은 1/22 = 1이며 실제 총 스핀은 1이지만 전체 자기모멘트는 2인 것을 의미하기에 다음과 같이 설정한다.(더 자세히 설명하자면 총자기모멘트를 구하기 위해 스핀값에 **g[전자의 지자기 비율(g-factor, 약 2.002)]**라는 값을 곱해주어야한다. 이로인해 총 자기모멘트는 총 스핀의 2배인 값으로 자연스레 도출되며 이를 QE의 입력에 입력하는 것이다)텍스트, 영수증, 화이트, 폰트이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.

SCF계산 후 자기모멘트가 2.0으로 나오는지 확인 필요하다. 이를 위해 &CONTROL에서 wf\_collect를 True로 설정하면 된다.텍스트, 폰트, 화이트, 스크린샷이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.그러면 출력에서 다음과 같이 확인가능하다 

**Monkhorst–Pack 격자**

전자 구조 계산에서 평면파 기반의 DFT 계산은 무한히 많은 k-점이 필요하지만, 계산량이 너무 커지므로 일부만 샘플링하여 근사적으로 계산함. Monkhorst–Pack(MP) 격자는 k-점 샘플링을 하는 여러 방법론 중 하나텍스트, 스크린샷, 폰트, 번호이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.즉, Monkhorst–Pack 격자는 여러 방법론 중 하나이며, 기본적으로 결정구조에 대해 가장 일반적으로 사용되는 방식. Quantum ESPRESSO에서 k-점 샘플링 방법을 따로 명시하지 않으면 기본적으로 Gamma-point 계산(즉, k = (0,0,0) 단일 k-점만 사용)이 수행. 따라서 MP 격자 샘플링을 적용하려면, QE 입력 파일에서 K\_POINTS automatic을 명시적으로 지정해야한다. 다음은 여러 격자 지정법에 대한 예시이다.

(1) Monkhorst–Pack 격자 사용 예제텍스트, 폰트, 화이트, 스크린샷이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.4 4 4 → x, y, z 방향으로 4×4×4의 k-점 격자를 사용  
0 0 0 → Monkhorst–Pack 기본 방식 사용 (Gamma-centered가 아님)

(2) Gamma-centered Grid 사용 예제1 1 1 → Gamma(0,0,0) 점을 중심으로 하는 k-점 샘플링 수행  
일반적으로 절연체(semiconductors) 계산에서 유용함.

(3) 단일 k-점 (Gamma-only) 사용 예제  
(주로 매우 큰 초격자(supercell)에서 사용)   
단 하나의 k-점 (Γ = (0,0,0))만 사용

**왜 Reciprocal Space(역공간)에서 계산해야 하며, 왜 k-점이 필요한가?**

결정 구조에서는 원자가 주기적으로 배열되어 있으며, 전자의 파동함수도 이러한 주기성을 가집니다. 블로흐 정리(Bloch's theorem)에 따르면, 전자의 파동함수는 실공간에서 단순한 평면파로 표현되지 않고, 주기적인 결정 구조에 따라 변형된 형태를 가진다. 이를 해결하기 위해 실공간(real space)에서의 복잡한 전자 상호작용을 Reciprocal Space(역공간)로 변환하여 계산하면, 주기적인 성질을 가진 결정 내 전자의 움직임을 보다 효율적으로 분석할 수 있다. 푸리에 변환(Fourier Transform)을 이용해 주기적인 주파수 도메인에서 복잡한 실공간의 파동함수를 단순한 평면파들의 합으로 표현할 수 있으며, 이는 계산 비용을 절감하고 수렴 속도를 향상시키는 효과가 있다.

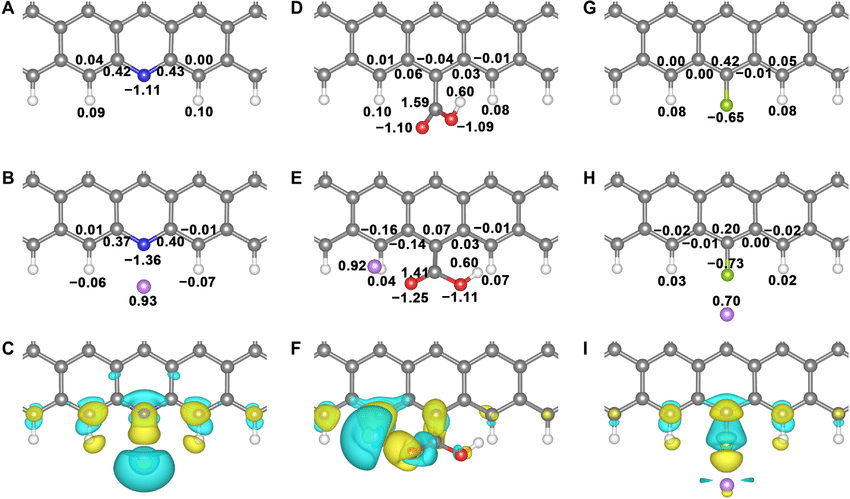
전자 구조를 계산할 때, Reciprocal Space에서의 대표적인 점들(k-점)을 선택하여 브릴루앙 영역(Brillouin Zone) 내에서의 전자 상태를 근사적으로 샘플링한다. 무한한 k-점을 모두 계산하는 것은 불가능하기 때문에, Monkhorst–Pack 방법과 같은 k-점 샘플링 기법을 활용하여 최소한의 k-점만을 선택해 전체적인 전자 구조를 예측한다. 특히, 금속에서는 페르미 표면(Fermi Surface) 근처의 상태를 정확히 반영하기 위해 균일한 k-점 샘플링이 필요하며, 절연체나 반도체에서는 Γ-점(Gamma point) 중심의 샘플링이 적절할 수 있다. 따라서 k-점 샘플링은 계산 정확도와 속도 사이의 균형을 맞추면서, 결정의 전자 구조를 효율적으로 예측하는 핵심적인 기법이다. 그 중 Monkhorst–Pack 방법은 대칭을 고려하여 최소한의 k-점으로 전체 브릴루앙 영역을 대표할 수 있도록 균일한 k-점 그리드를 생성하는 방식이다. (4×4×1) Monkhorst–Pack 격자 이는 슬래브(slab) 모델에서 일반적으로 사용되는 방식이며, 주기적인 x-y 방향의 전자 구조를 정확하게 계산하면서, 진공 방향(z)으로는 별도의 샘플링을 하지 않는다.

**표면에서 K점 샘플링 전략은?**

표면에서의 k-점 샘플링 전략은 표면 방향(x, y)에서는 충분한 k-점을 선택하여 정확도를 유지하고, 진공 방향(z)에서는 단일 k-점만 사용하여 계산량을 줄이는 방식이다. 예를 들어, "4 4 1" 설정은 x 및 y 방향으로 각각 4개의 k-점을 샘플링하고, z 방향으로는 단일 k-점만 사용하여 표면에서의 전자 구조를 효과적으로 분석하는 방식이다. 또한, "0 0 0"은 k-점 오프셋(offset)을 사용하지 않는 Monkhorst–Pack 격자 설정을 의미하며, "1 1 1"을 설정하면 k-점이 Γ-점(Gamma point)에서 시작하도록 하여 특정한 재료에서 계산 속도를 더 빠르게 할 수 있다.

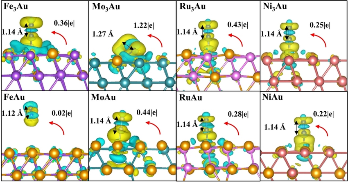
**Bader 방법**

Bader 방법은 전하 밀도를 기반으로 원자 영역을 정의하는 기법으로, **원자 간의 경계를 물리적으로 명확하게 구분할 수 있도록 도와준다**. 이는 전자 밀도의 최대 경로를 따라 원자 간 경계를 설정하는 방식으로, **각 원자에 속하는 전자 밀도를 정량적으로 분석할 수 있다.** 일반적으로 **슬래브 표면에서 원자 간의 전자 분포를 연구하거나**, 특정 원자가 가진 **부분 전하(partial charge)를 계산할 때 사용된다**. 이러한 분석을 통해 **표면에서의 화학적 반응성, 원자 간 결합 특성, 전하 이동 등의 물리적 성질을 보다 정확하게 파악할 수 있다**.

Quantum ESPRESSO 자체에는 기본적으로 Bader 분석 기능이 포함되어 있지 않지만, 이를 수행하기 위해 **SCF 계산 후 얻어진 전하 밀도 데이터를 외부 도구와 연계하여 사용할 수 있다.** 일반적으로 Bader 분석을 수행하려면 Quantum ESPRESSO에서 **pp.x(post-processing tool)**를 이용하여 전하 밀도 데이터를 추출한 후, 이를 Henkelman 그룹에서 개발한 **Bader Charge Analysis 프로그램과** 함께 사용한다. 이 프로그램은 **bader**라는 독립적인 코드로 실행되며, **QE로 생성된 charge density file (.cube 또는 .chg)을 입력으로 받아 원자 영역을 자동으로 구분하고 각 원자의 전하량을 계산한다.**  라인, 도표, 그래프, 스크린샷이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다. <https://theory.cm.utexas.edu/henkelman/research/bader/>

도표, 그래픽, 스크린샷, 폰트이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다. 

이러한 방식으로 Quantum ESPRESSO에서 수행한 DFT 계산 결과를 활용하여 Bader 분석을 적용하면**, 원자 간 전하 이동(charge transfer)이나 화학적 환경 변화에 대한 보다 정량적인 정보를 얻을 수 있다**. 특히 **촉매, 표면 반응, 산화/환원 과정 등에서 Bader 전하 분석을 활용하면 특정 원자의 산화 상태나 전자 밀도 변화를 보다 직관적으로 해석할 수 있어, 물질의 표면 특성과 관련된 연구에서 널리 활용되고 있다.**

Bader 전하 분석은 일반적으로 결정(structural solid) 시스템에서 원자 간 전하 분포를 분석하는 데 널리 사용되지만, 유기분자(organic molecule)에도 적용할 수 있다. 그러나, 유기분자의 경우 다른 전하 분석 방법(Mulliken 전하 분석, Löwdin 전하 분석, Hirshfeld 전하 분석 등)이 더 일반적으로 사용된다.

**의사 퍼텐셜 이론에서 중요한 응용 : 자가 일관성 의사 전하 밀도(Self-Consistent Pseudo Charge Density)**

자가 일관성 의사 전하 밀도는 DFT(밀도 범함수 이론) 계산에서 얻어지는 **전자 밀도로**, **특정 퍼텐셜 내에서 전자들이 실제로 점유하는 전하 분포**를 의미한다. DFT에서 전자 밀도는 코어(core) 전자와 밸런스(valence) 전자가 포함된 전체 전하 밀도로 구할 수도 있지만, **계산량을 줄이기 위해 의사 퍼텐셜(pseudopotential)을 사용하여 밸런스 전자만을 고려한 의사 전하 밀도**를 사용한다. 이를 통해 전자의 실제 물리적 분포를 **근사적으로** 모델링할 수 있으며, 반복적인 SCF(Self-Consistent Field) 과정에서 최적의 전하 밀도가 결정된다.  
이러한 자가 일관성 전하 밀도는 여러 물리적 특성을 분석하는 데 사용되며, 특히 전자의 재배열, 화학 결합, 전하 이동(charge transfer) 등을 이해하는 데 필수적이다**. 전자 밀도가 특정 원자나 결합 영역에서 어떻게 변하는지를 분석**하면, 특정 원자의 산화 상태, 화학적 반응성, 표면 상호작용 등을 **정량적으로 평가할 수 있다**. 또한, 이는 **밴드 구조 계산, 밀도 상태(DOS) 분석, 전하 밀도 차이(difference charge density) 계산 등의 후처리 과정에서 중요한 역할을 한다.**

**의사 퍼텐셜 이론에서 중요한 응용 : 원자 전하 밀도(Atomic Charge Densities)와 중첩(Superposition)**

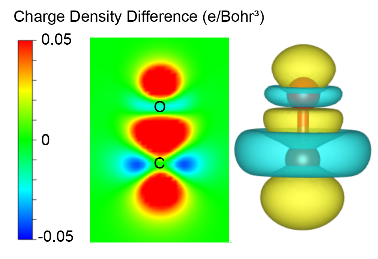
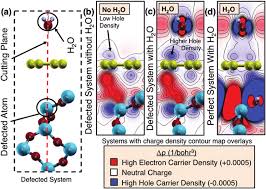
다채로움, 스크린샷, 원, 그래픽이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.원자 전하 밀도는 각 개별 원자의 전자 밀도를 독립적으로 계산한 후, 이를 **단순히 겹쳐서(superposition) 합한 전하 밀도를 의미한다**. 이는 실제 분자나 고체에서 전자 **상호작용이 발생하기 전, 각 원자가 가지는 기본적인 전하 분포를** 나타낸다. 즉, 분자나 결정 구조에서 개별 원자의 전하 밀도를 고려할 때**, 원자 간의 상호작용을 반영하지 않은 상태에서 원자 자체의 전자 밀도를 더한 것이 원자 전하 밀도**이다.

이러한 원자 전하 밀도를 사용하면, **원자들 간의 결합이 없을 때의 초기 상태와 결합 형성 후의 변화**를 비교할 수 있다. 특히, **원자 전하 밀도와 자가 일관성 전하 밀도를 비교하여 전자 재배열과 화학적 결합의 영향을 분석할 수 있으며, 특정 원자가 전자를 얻거나 잃는 정도를 평가할 수도 있다**. 이 과정은 Mulliken 전하 분석, Bader 전하 분석과 같은 기법과 연계되어, 분자 및 고체 시스템에서 전하 이동(charge transfer)과 화학적 상호작용을 정량적으로 설명하는 데 활용된다.

**의사 퍼텐셜 이론에서 중요한 응용 : 차이 전하 밀도(Difference Charge Density) 계산의 의미**

차이 전하 밀도는 **자가 일관성 의사 전하 밀도**에서 **원자 전하 밀도의 중첩을 빼는 방식으로 계산되며,** 이를 통해 **결합 형성 과정에서의 전자 재배열을 시각적으로 분석할 수 있다.** 즉, 전자가 **원래 원자 상태에서 어떻게 이동했는지를 파악하여,** 특정 원자나 결합 영역에서 전자 밀도의 증가 또는 감소를 확인할 수 있다. 이 계산을 수행하면 전자가 특정 원자에서 빠져나가거나(전하 손실), **다른 원자나 결합 영역으로 이동하는(전하 축적) 양상을 직접적으로 시각화할 수 있다.**

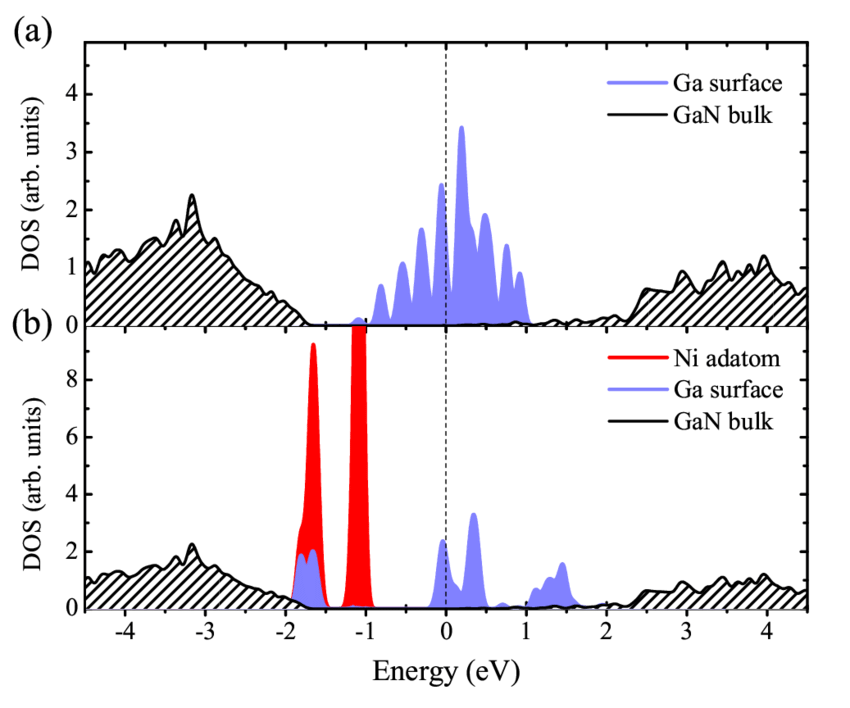
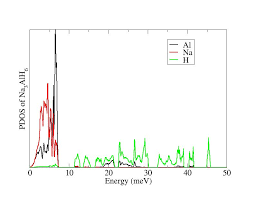
이러한 차이 전하 밀도 계산은 촉매 반응, **화학 흡착(chemisorption), 전자 이동(electron transfer) 등의 연구에서 핵심적인 역할**을 하며, 재료의 반응성과 전기적 성질을 분석하는 데 필수적인 방법론 중 하나이다. 예를 들어, 반도체 표면에서 흡착된 분자의 전자 재배열을 연구하거나, 2D 물질(예: 그래핀, MoS₂)에서 전자 도핑 효과를 분석할 때, 차이 전하 밀도 분석이 유용하게 사용된다. Quantum ESPRESSO와 같은 DFT 코드에서는 **pp.x(Post Processing Tool)**를 이용하여 차이 전하 밀도를 계산하고, VESTA 같은 시각화 도구를 활용하여 전자 밀도 변화를 직관적으로 확인할 수 있다. <http://renqinzhang.weebly.com/uploads/9/6/1/9/9619514/charge_density_difference.pdf>   
<https://www.youtube.com/watch?v=_1iMsQ7jatM>

**DOS(밀도 상태, Density of States)란?**

DOS(Density of States)는 어떤 특정한 에너지 구간에서 전자가 존재할 수 있는 양자 상태(quantum states)의 밀도를 나타내는 함수이다. **쉽게 말해, 주어진 에너지에서 전자가 얼마나 많은 상태를 가질 수 있는지(얼마나 많은 전자 상태가 가능한지)를 보여주는 개념**이다. 특정 에너지 𝐸에서 전자가 점유할 수 있는 양자 상태(orbitals, bands 등)가 얼마나 많은지를 설명하는 것. 더 쉽게 말해, DOS는 에너지 E에서 전자가 들어갈 수 있는 "자리(quantum state)"가 몇 개나 있는지를 나타낸다고 보면 된다.  
 DOS가 크다는 것 → 해당 에너지에서 전자가 많이 존재할 수 있음  
 DOS 값이 작다 → 해당 에너지에서 전자가 존재할 수 있는 상태가 적음 → 전자가 거의 없거나 매우 희박함  
 DOS 값이 0이다 → 해당 에너지에서 전자가 절대 존재할 수 없음 (예: 반도체의 밴드 갭)

**부분 밀도 상태(PDOS, Projected Density of States)란?**

부분 밀도 상태(PDOS, Projected Density of States)는 **전체 밀도 상태(DOS, Density of States)를 특정 원자(atom), 특정 오비탈(orbital), 또는 특정 스핀(spin) 성분으로 분해한 것**이다. 즉, **각 원자나 특정 오비탈이 전자 밀도 상태에 어떻게 기여하는지를 분석하는 기법**이다.

일반적인 DOS는 주어진 에너지 범위에서 전자가 차지할 수 있는 상태의 개수를 나타내지만, 이는 **전체 시스템의 총합이므로 개별 원소 또는 오비탈 간의 기여도를 분석하기 어렵다**. 반면, PDOS**는 특정 원자 또는 특정 오비탈이 DOS에 얼마나 기여하는지를 구분하여 표시함으로써, 서로 다른 원자 간의 전자 상태와 상호작용을 분석**하는 데 유용하다.

예를 들어, 합금이나 복합재료에서 **특정 원소가 전자 구조에 미치는 영향을 확인하거나, 촉매 표면에서 특정 원자가 전자 상태를 어떻게 조절하는지를 연구할 때 PDOS 분석이 필수적으로 사용**된다. 또한, **반도체 밴드 구조에서 특정 오비탈(예: d 오비탈, p 오비탈)의 기여도를 분석하여 전자 이동 특성을 해석할 수도 있다.**

**PDOS 다이어그램이란?**

PDOS 다이어그램은 부분 밀도 상태(PDOS)를 시각적으로 나타낸 그래프로, 특정 원자나 특정 오비탈이 전자 밀도 상태(DOS)에 어떻게 기여하는지를 보여준다. 일반적으로 x축은 에너지(Energy, eV)를, y축은 DOS 또는 PDOS 값을 나타내며**, 특정 원자나 오비탈의 기여도를 색깔이나 선 스타일을 다르게 하여 구분한다.**

**PDOS 다이어그램의 특징**

각 원자별 PDOS 분석: **특정 원소가 전체 전자 구조에서 차지하는 비율을 확인할 수 있다.** 예를 들어, 합금에서 특정 원자가 전자 상태에 얼마나 기여하는지 분석할 수 있다.

오비탈별 PDOS 분석: **특정 오비탈(s, p, d, f)이 DOS에서 차지하는 기여도를 분석하여, 원자의 화학적 성질이나 결합 특성을 평가할 수 있다.**

스핀 분해(spin-polarized) PDOS 분석**: 자성 물질에서 스핀 업(↑)과 스핀 다운(↓) 상태를 분리하여 분석할 수 있다.**

예를 들어, 촉매 연구에서는 반응 과정에서 특정 원자가 반응 기체와 강하게 결합하는지 여부를 확인하기 위해 PDOS 다이어그램을 활용할 수 있으며, 반도체 연구에서는 전도대(conduction band)와 가전자대(valence band)에서 특정 오비탈이 어떻게 기여하는지를 확인할 수 있다.

**PDOS 다이어그램 예시 해석**

PDOS 다이어그램은 특정 에너지 영역에서 원자 또는 오비탈이 차지하는 전자 상태의 기여도를 나타낸다. PDOS 다이어그램에서 피크의 이동은 특정 에너지 구간 내에서 원자의 전자 개수가 변화했음을 나타낸다

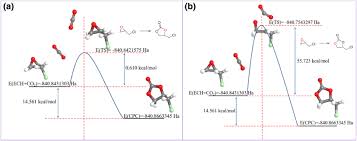
밴드 갭(Band Gap): 반도체의 경우, PDOS 다이어그램에서 **가전자대(valence band)와 전도대(conduction band) 사이에 DOS 값이 0**인 영역이 나타나며, **이를 통해 밴드 갭 크기를 확인할 수 있다.**

혼합도(Hybridization): **특정 원자의 PDOS가 서로 다른 원자 또는 오비탈과 겹쳐 있는 경우, 원자 간 상호작용이 강하여 전자 상태가 혼합되어 있음을 의미한다. -> 원자간 상호작용이 피크의 중첩과 연관**

촉매 반응성: 금속 표면에서 PDOS 다이어그램을 분석하면, **반응 기체와 상호작용하는 원자의 d-오비탈 기여도를 확인하여** 촉매 활성도를 평가할 수 있다.

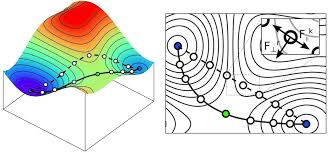
즉, PDOS와 PDOS 다이어그램을 활용하면, 특정 원자와 오비탈의 전자 상태 기여도를 분석하고, 재료의 전자 구조 및 반응성을 해석하는 데 유용한 정보를 얻을 수 있다.

**전이 상태 검색(Transition State Search, TSS)란?**

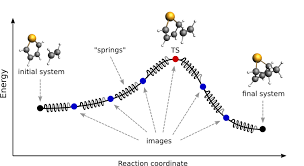
전이 상태 검색(Transition State Search, TSS)은 화학 반응에서 반응물(Reactant)과 생성물(Product) 사이의 전이 상태(Transition State, TS)를 찾는 방법이다. 전이 상태는 반응이 진행될 때 에너지가 가장 높은 불안정한 상태로, 활성화 에너지(Activation Energy)를 결정하는 중요한 요소이다. **TSS는 전이 상태의 구조를 찾고, 이를 통해 반응 경로와 반응 속도를 예측하는 데 사용된다.** 

**TSS를 수행하는 주요 목표는 반응물이 어떻게 생성물로 변하는지 경로를 찾고, 이 경로의 에너지 장벽을 계산하는 것이다.** 이를 위해 다양한 계산 화학 기법이 사용되며, Density Functional Theory (DFT)와 같은 양자역학 기반 계산이 일반적으로 활용된다. 특히, 촉매 반응, 단분자 및 이분자 반응, 표면 반응 등의 연구에서 전이 상태 분석은 중요한 역할을 한다.

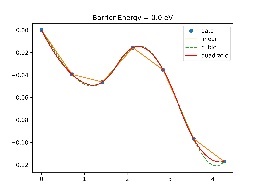
**Nudged Elastic Band(NEB) 방법이란?**

Nudged Elastic Band(NEB) 방법은 반응물과 생성물 사이의 최소 에너지 경로(Minimum Energy Path, MEP)를 찾는 계산 방법 중 하나이다. **NEB는 여러 개의 중간 구조(이미지, Image)를 사용하여 반응 경로를 보간(interpolate)하며**, 이 이미지들은 서로 연결된 가상의 "탄성 밴드(elastic band)" 역할을 한다. 이를 통해 반응 경로를 탐색하면서 전이 상태를 효과적으로 찾을 수 있다. NEB 방법은 일반적인 최적화 기법과 다르게, **반응 경로를 유지하면서 에너지가 최소화되는 경로를 찾도록 설계**되었다. 특히, NEB는 이미지들이 반응 좌표를 따라 적절히 분포하도록 힘을 조절하며, 불필요한 힘 성분을 제거하여 더욱 정확한 전이 상태를 찾도록 돕는다. 이는 촉매 반응, 표면 반응, 고체 상태 반응 등의 연구에서 널리 활용된다.

**NEB 방법에서 스프링 상수(Spring Constant)의 역할**

NEB 방법에서는 반응물과 생성물 사이에 여러 개의 중간 이미지(image)를 배치하고, 각 이미지들을 가상의 스프링(spring)으로 연결하여 반응 경로를 형성한다. 이 스프링 상수(Spring Constant)는 인접한 이미지들 사이의 거리를 조절하는 역할을 하며, 최적의 반응 경로를 유지하는 데 중요한 역할을 한다.

스프링 상수가 너무 크면 이미지들이 너무 강하게 묶여 자유롭게 움직이지 못하며, 너무 작으면 이미지들이 불균형하게 배치되어 전이 상태를 제대로 찾지 못할 수도 있다. 따라서 적절한 스프링 상수를 선택하는 것이 중요한데, 일반적으로 스프링 상수는 경험적으로 조절되며, 반응 경로가 자연스럽게 분포하도록 설정된다.

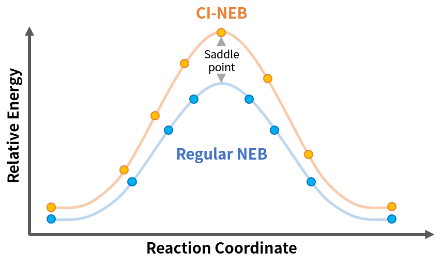
**초기 이미지를 선형 보간법으로 생성한다는 의미**

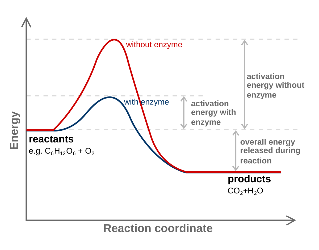
초기 이미지를 선형 보간법(Linear Interpolation)으로 생성한다는 것은 반응물과 생성물의 원자 좌표를 이용하여, 일정한 간격으로 중간 구조를 삽입하는 방법을 의미한다. 즉, 반응물의 원자 좌표와 생성물의 원자 좌표를 선형적으로 보간하여, 여러 개의 중간 상태를 자동으로 생성하는 방식이다.

이 방법은 NEB 계산을 시작할 때 가장 간단한 초기값을 설정하는 방법이며, 반응 경로를 대략적으로 예측할 수 있도록 돕는다. 하지만, 선형 보간법은 정확한 반응 경로를 반영하지 않을 수도 있으며, 반응 메커니즘이 복잡한 경우에는 추가적인 최적화가 필요하다.

**그럼 다른 방법으로 생성하기도 하는가?**

선형 보간법 외에도 여러 가지 방법을 사용하여 초기 이미지를 생성할 수 있다. 예를 들어**, 퀀텀 화학 계산 또는 분자동역학(MD) 시뮬레이션을** 사용하여 보다 현실적인 중간 상태를 찾고, 이를 초기 이미지로 설정하는 방법이 있다. 또한, 경험적 지식이나 실험 데이터를 기반으로 반응 경로를 미리 예측하고, 그에 따라 초기 이미지를 배치할 수도 있다.

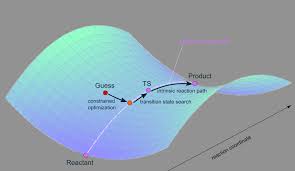
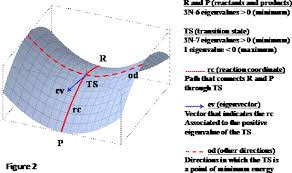
 또 다른 방법으로는 **제어된 에너지 표면 탐색법(Climbing Image NEB, CI-NEB)**을 사용하여, 특정 에너지 값을 따라 초기 이미지를 생성할 수도 있다. 이러한 다양한 초기 이미지 생성 방법들은 복잡한 반응 경로에서 보다 정확한 전이 상태를 찾기 위해 사용된다.

**반응 좌표(Reaction Coordinate)란?**

반응 좌표(Reaction Coordinate)는 반응이 진행되는 경로를 나타내는 변수로, 반응물에서 생성물로 변하는 과정에서 시스템의 구조적 변화를 나타내는 값이다. 즉, 전이 상태를 찾기 위해 따라가야 하는 최소 에너지 경로(MEP)를 정량적으로 표현하는 변수라고 할 수 있다. 보통 반응 좌표는 원자의 거리, 결합 각도, 또는 특정한 원자 간의 상대적인 위치 변화 등을 기준으로 설정되며, 에너지 변화에 따라 반응이 어느 방향으로 진행되는지를 예측하는 데 사용된다. 반응 좌표를 따라 에너지를 플로팅하면, 활성화 에너지와 전이 상태의 상대적 위치를 시각적으로 확인할 수 있다. **(DFT기반 스크리닝 + Active Learning으로 효과적으로 최적의 촉매를 찾는다면?)**

**가장 높은 안장점(Transition State)만을 검색하는가? 그렇다면 왜?**

NEB 방법과 같은 전이 상태 검색 기법에서는 최소 에너지 경로(MEP) 상에서 가장 높은 안장점(Saddle Point), 즉 활성화 에너지가 최대가 되는 전이 상태(Transition State)만을 찾는 것이 일반적이다.

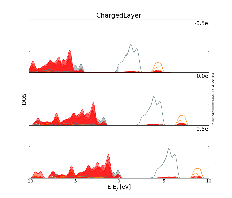
 

이는 화학 반응의 반응 속도를 결정하는 가장 중요한 요소가 전이 상태이기 때문이다. 반응 경로에서 여러 개의 전이 상태가 존재할 수 있지만, **가장 높은 활성화 에너지를 가진 전이 상태가 반응 속도를 지배하게 된다.** 따라서 계산 비용을 줄이고 반응 메커니즘을 명확히 하기 위해, 대부분의 전이 상태 검색에서는 가장 높은 안장점만을 집중적으로 탐색한다. 다만, 다단계 반응에서는 여러 개의 전이 상태를 고려해야 하며, 이 경우 추가적인 TSS 기법이 필요할 수 있다.

**Reciprocal Space Projection Operators란?**

Reciprocal Space Projection Operators는 주기적 시스템에서 전자 상태를 **특정 원자, 특정 오비탈, 또는 특정 밴드에 대해 투영하여 분석하는 연산자이다**. DFT(밀도 범함수 이론) 계산에서는 결정 구조를 다루기 때문에 **평면파(Plane Wave) 기반의 방법이 널리 사용되며, 전자 상태는 Reciprocal Space(역공간)에서 기술**된다. 하지만, 이러한 **전자 상태는 특정 원자나 특정 오비탈과 어떻게 관련되어 있는지를 직접적으로 보여주지 않기 때문에, 투영 연산자를 활용하여 특정한 기여도를 분석하는 과정이 필요하다**. 예를 들어, **특정 밴드에서 특정 원자의 s, p, d 오비탈이 차지하는 비율을 알고 싶다면, Reciprocal Space에서 투영 연산자를 적용하여 원자 또는 오비탈별 기여도를 추출할** 수 있다. 이를 통해 밴드 구조 분석, **Wannier 함수 계산**, **부분 밀도 상태(PDOS) 분석** 등이 가능하며, 특정 원자나 오비탈이 전자 구조에 미치는 영향을 정량적으로 평가할 수 있다.

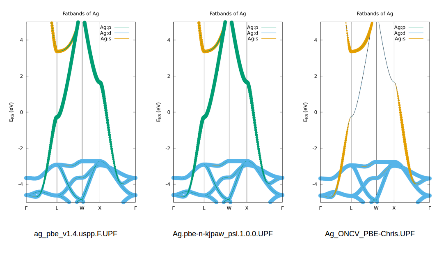
Quantum ESPRESSO에서는 **projwfc.x 같은 후처리 도구를 사용하여 투영된 밀도 상태(Projected Density of States, PDOS) 또는 원자 오비탈 기여도를 분석할 수 있다.** 텍스트, 그래프, 도표, 라인이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다. 

이를 활용하면 특정 원자가 특정 밴드에서 얼마나 기여하는지 확인할 수 있으며, **전자의 이동성과 원소 간의 상호작용을 분석하는 데 도움이 된다**. 예를 들어, **금속-산화물 계면에서 전자 전달이 어떻게 이루어지는지 연구하거나, 특정 원소가 반도체의 전도대와 가전자대에서 차지하는 비율을 분석하는 데 사용할 수 있다**. 즉, Reciprocal Space Projection Operators는 DFT 계산에서 **전자 상태를 세부적으로 분석하는 데 필수적인 도구로, PDOS 및 밴드 구조 연구를 통해 물질의 전자적 특성을 이해하는 데 중요한 역할을 한다.**

**Reciprocal Space Projection Operators를 사용한 PDOS 계산 과정**$ DFT 계산 후, 전체 DOS를 얻는다.  
$ 투영 연산자를 이용하여 특정 원자 또는 특정 오비탈에 대한 전자 상태의 기여도를 추출한다.  
$ 이러한 데이터를 바탕으로 특정 원소 또는 특정 오비탈별 PDOS를 도출한다.

**Wannier 함수 계산이란**

Wannier 함수 계산은 전자 상태를 보다 국소화된(Localized) 형태로 변환하여 분석하는 방법으로, **결정 내 전자의 공간적 분포를 직관적으로 이해하는 데 유용하다**. 일반적으로 DFT(밀도 범함수 이론) 계산에서는 **전자 상태를 평면파(Plane Wave)나 블로흐 함수(Bloch Function)로 표현**하지만, 이는 **주기적 특성을 가지므로 특정한 원자나 결합의 국소적 전자 상태를 분석하기 어렵다**. **Wannier 함수는 이러한 블로흐 함수들을 선형 조합하여 특정한 위치에 국소화된 전자 상태를 생성하는 방법으로**, **Wannier 변환(Wannierization)** 과정을 통해 수행된다. 이를 통해 **원자 오비탈과 유사한 국소적인 전자 상태를 만들 수 있으며, 전도 특성이나 결합 특성을 분석하는 데 효과적이다**. 

Wannier 함수 계산은 밴드 구조를 보다 간결하게 모델링하는 데 사용되며, 특히 전자 이동도(Electron Mobility), 전하 수송 특성(Charge Transport), 위상 절연체(Topological Insulator) 연구 등에서 중요한 역할을 한다. 또한, Wannier 함수를 이용하면 DFT 계산에서 얻어진 복잡한 밴드 구조를 단순화하여 모델 해밀토니안(Hamiltonian)을 구축할 수 있으며, 이를 통해 전자의 움직임을 더 효율적으로 시뮬레이션할 수 있다. Quantum ESPRESSO에서는 pw2Wannier90 같은 후처리 프로그램을 이용하여 Wannier 함수 계산을 수행할 수 있으며, 이를 활용하면 특정한 원자나 결합에서의 전자 상태가 어떻게 분포하는지를 보다 직관적으로 이해할 수 있다.

**일반화된 기울기 근사(GGA) 함수형 중 Perdew와 Wang이 개발한 PW91 함수형이란?**

**PW91 함수형의 개념**

PW91(Perdew-Wang 1991) 함수형은 일반화된 기울기 근사(GGA, Generalized Gradient Approximation) 기반의 교환-상관 함수형(Exchange-Correlation Functional) 중 하나로, John Perdew와 Yue Wang이 1991년에 개발한 함수형이다. GGA 함수형은 밀도 범함수 이론(DFT, Density Functional Theory)에서 전자 간의 교환-상관 효과를 더 정밀하게 고려하기 위해 개발된 접근 방식이다.

**기본적인 국소 밀도 근사(LDA, Local Density Approximation) 함수형은 전자 밀도만을 고려하는 반면, GGA 함수형은 전자 밀도의 기울기(gradient) 정보까지 포함하여 보다 정밀한 전자 상호작용을 반영한다.** 이로 인해 GGA 기반의 함수형은 LDA보다 화학 결합 길이, 흡착 에너지, 반응 에너지 등을 보다 정확하게 예측할 수 있다.

**PW91 함수형은 특히 고체 및 금속 표면에서의 전자 구조 계산에 적합하며, 촉매 반응, 금속-절연체 계면 반응, 표면 흡착 연구 등에 자주 사용된다.**

**PW91과 PBE 차이**

텍스트, 스크린샷, 폰트, 번호이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.

PW91(Perdew-Wang 1991)과 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)는 모두 일반화된 기울기 근사(GGA, Generalized Gradient Approximation) 기반의 교환-상관(Exchange-Correlation) 함수형이지만, **수학적 접근 방식과 계산 성능에 차이가 있다**. **PW91은 GGA의 초기 형태 중 하나로, 전자 밀도의 기울기(Gradient) 정보를 사용하여 국소 밀도 근사(LDA)보다 개선된 정확도를 제공한다**. 특히, **전자 밀도의 기울기를 활용하는 방식을 더 복잡한 수학적 표현으로 설계하여, 금속 및 고체 물질의 계산에서 LDA보다 우수한 성능을 보인다.** 하지만 **PW91의 수식은 상대적으로 복잡하고, 일부 시스템에서는 과도한 상관 효과(Correlation Effect)를 고려하여 결과가 다소 과장될 수 있는 문제가 있다.**

반면, PBE는 PW91을 개선한 함수형으로, **보다 단순하고 물리적으로 타당한 수식을 사용하여 계산 효율성과 안정성을 높였다**. **PBE는 특히 다양한 화합물과 분자 시스템에서 에너지 계산, 결합 길이 예측, 밴드 구조 분석 등에서 보다 신뢰할 수 있는 결과를 제공하며, 현재 GGA 함수형 중 가장 널리 사용된다**. PBE는 PW91보다 더 균형 잡힌 상관 에너지를 제공하며, 다양한 재료 시스템에서 더 일관된 결과를 보여준다. 따라서, PW91은 과거에 많이 사용되었지만, **현재는 PBE가 계산 정확성과 효율성 면에서 더 우수하여 표준 GGA 함수형으로 자리 잡았다.**

>> 그냥 PBE쓰면된다! PW91은 GGA방법의 초기버전! 기술 발전 역사의 한 조각으로 알아두자.

**CASTEP 패키지란**

CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package)은 밀도 범함수 이론(DFT, Density Functional Theory) 기반의 전자 구조 계산 소프트웨어로, 특히 평면파(Plane Wave) 기저 함수와 의사 퍼텐셜(Pseudopotential)을 사용하여 재료의 전자적, 구조적 성질을 시뮬레이션하는 데 **최적화된 패키지이다**. CASTEP은 결정 구조, 표면, 나노소재 등 다양한 재료의 전자 밀도 상태(DOS), 밴드 구조, 흡착 에너지 등을 계산하는 데 널리 사용된다.

CASTEP은 주기적 경계 조건(Periodic Boundary Condition, PBC)을 고려한 계산을 수행할 수 있어 고체 및 표면 연구에 적합하며, 특히 촉매 반응, 금속-절연체 계면 연구, 반도체 특성 분석 등에 활용된다. 또한, 입자가 표면에 흡착될 때의 에너지 변화(흡착 에너지)를 정밀하게 계산할 수 있어, 다양한 표면 반응을 연구하는 데 중요한 역할을 한다.

**1/4 단일층(ML, monolayer) 흡착율이란?**

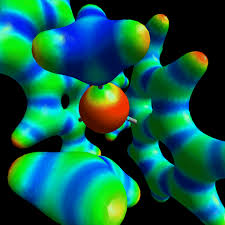
흡착율(coverage) 1/4 ML(단일층)은 표면에 흡착된 입자의 밀도를 의미하며, **여기서 1 ML(monolayer)은 표면의 모든 활성 사이트가 완전히 채워진 상태를 의미한다**. 따라서, **1/4 ML 흡착율은 표면의 4개 활성 사이트 중 1개에만 흡착종이 존재하는 상태를** 의미한다.

이 연구에서는 흡착종이 단일층 전체를 덮지 않도록 1/4 ML로 설정하여, 흡착된 분자들 간의 측방향 상호작용(lateral interaction)을 최소화하고, 개별적인 흡착 특성을 보다 정확히 분석할 수 있도록 하였다. 이는 표면에 많은 분자가 존재하면 분자 간의 상호작용이 증가하여 단일 분자의 흡착 에너지나 반응 특성을 분석하는 것이 어려워지기 때문이다. 따라서, 1/4 ML 설정을 통해 단일 분자의 흡착 특성을 명확하게 분석할 수 있다.

**신축 진동수(Stretching Frequencies)란?**

신축 진동수(Stretching Frequency)는 **분자 내의 두 원자 간 결합이 신축(stretching) 운동을 할 때 발생하는 진동의 주파수**를 의미한다. 이는 **분자의 진동 스펙트럼에서 가장 중요한 모드 중 하나이며**, **주어진 결합이 얼마나 강한지를 나타내는 중요한 지표이다**.

진동수는 일반적으로 단위 cm⁻¹ (파수, wavenumber)로 나타내며, **결합이 강할수록 진동수 값이 커지고**, 결합이 약할수록 진동수 값이 작아진다. 예를 들어, O–H 결합은 강한 공유 결합이므로 약 **3200–3700 cm⁻¹의 높은 진동수를 가진다.** C=O 결합은 약 **1700 cm⁻¹로 나타나며, 이중 결합이 단일 결합보다 강하기 때문에 단일 결합보다 높은 주파수를 갖는다. C–C 단일 결합은 상대적으로 약한 결합이므로 약 1000–1300 cm⁻¹ 정도의 낮은 진동수를 가진다.** 신축 진동수는 분자의 구조를 분석하고, 특정 결합이 강화되거나 약화되는지를 확인하는 데 유용하며, 특히 흡착된 분자의 결합 특성을 연구하는 데 중요한 물리량이다.

**DMol³ 소프트웨어란?**

DMol³은 DFT(밀도 범함수 이론)를 기반으로 한 전자 구조 계산 프로그램으로, 분자 및 고체 재료의 **반응 메커니즘을 연구하는** 데 최적화된 소프트웨어이다. BIOVIA(구 Accelrys)에서 개발한 프로그램으로, 특히 화학적 반응 에너지, 흡착 에너지, 전이 상태(Transition State, TS) 및 진동수 계산 등에 자주 사용된다.

**DMol³의 주요 특징은 다음과 같다.**

* 국소 기저 함수(Local Basis Set) 사용: 평면파(PW) 방식이 아니라 국소화된 기저 함수(Gaussian Type Orbitals)를 사용하여 계산 속도가 빠르고 메모리 사용량이 적다.
* 촉매 반응, 표면 화학, 전이 상태 분석(Transition State Analysis)에 적합: 반응 메커니즘 연구에 필수적인 전이 상태 검색(TSS), 반응 에너지 장벽 계산 등에 자주 사용됨.
* 흡착 연구 가능: 금속 표면에서의 분자 흡착 및 반응 연구에 적용할 수 있으며, 표면-흡착종 상호작용을 정밀하게 분석 가능.
* 다양한 계산 기능: 에너지 계산, 밴드 구조, 진동수 분석, 반응 속도론 분석 등을 포함.

즉, DMol³은 촉매 반응 연구와 분자 구조 분석에 최적화된 DFT 기반 소프트웨어로, 신축 진동수 분석 및 반응 에너지 장벽 계산을 수행하는 데 매우 유용하다.

**국소 기저 함수(Local Basis Set)란?**

국소 기저 함수(Local Basis Set)는 각 원자에 국소적으로 정의된 기저 함수를 사용하여 전자파동함수를 표현하는 방법이다. 대표적인 예로 가우스형 기저 함수(Gaussian Type Orbitals, GTO)와 슬레이터형 기저 함수(Slater Type Orbitals, STO)가 있다.

이러한 국소 기저 함수 방식은 평면파(PW, Plane Wave) 방식과 비교했을 때 다음과 같은 특징이 있다.

✔ 장점: 원자 중심의 기저 함수이므로 계산 속도가 빠르고, 메모리 사용량이 적다.

✔ 단점: 주기적인 결정 구조를 표현하는 데 불리하며, 기저 함수 선택이 계산 정확도에 영향을 미친다.

DMol³ 같은 프로그램은 국소 기저 함수를 사용하여 계산 속도를 최적화하지만, VASP와 같은 평면파(PW) 기반 코드보다 주기적 시스템에서의 효율성이 낮을 수 있다.

**이중 수치 품질(DNP, Double Numerical plus Polarization)이란?**

이중 수치 품질(DNP, Double Numerical plus Polarization)은 DMol³에서 사용하는 국소 기저 함수(Local Basis Set)의 한 종류로, 전자 밀도를 보다 정확하게 표현하기 위해 동일한 원자 오비탈에 대해 두 개의 수치적 함수(Numerical Function)를 사용하는 방식이다. 일반적으로 단일 수치 품질(Single Numerical, SN) 기저 함수는 각 원자의 오비탈을 하나의 함수로만 표현하는 반면, DNP는 동일한 오비탈을 두 개의 독립적인 함수로 표현하여 정확도를 높인다.

또한, **극성화 함수(Polarization Function)가 추가되었기 때문에, 원자 주변의 전자 밀도 왜곡(Electron Density Distortion)이나 분자의 방향성(Anisotropy)을 보다 정밀하게 고려할 수 있다. 극성화 함수는 일반적으로 d-오비탈(예: 탄소, 산소, 질소 등)이나 f-오비탈(예: 희토류 원소 등)을 추가하여 전자 구름의 변형을 더 잘 설명할 수 있도록 한다**. 이러한 이유로, DNP 기저 집합은 SN 또는 단순한 DN(Double Numerical) 기저 집합보다 더욱 정확한 전자 구조 계산이 가능하다.

**Gauss-type 6-31G 수준이란? 대응된다는 의미는?**

Gauss-type 6-31G는 **가우스형 기저 함수(Gaussian Basis Set)의 한 종류로**, 양자 화학 계산에서 널리 사용되는 기저 집합이다. 이 표기법에서:

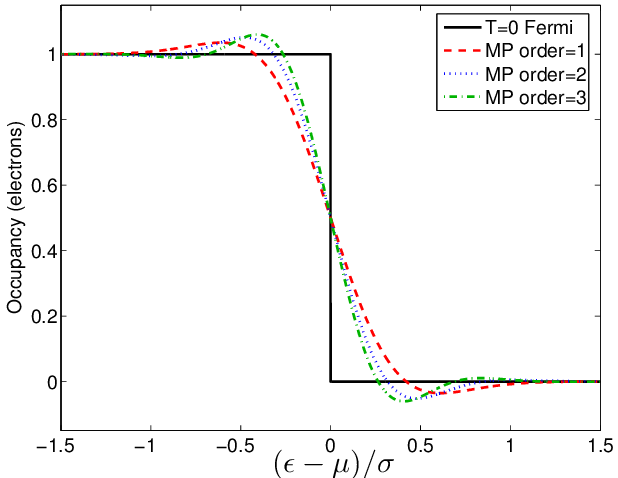
- 6-31G의 "6": 핵심(core) 전자 오비탈을 표현하는 가우스 함수의 개수(**6개의 가우스 함수 사용).**

- 6-31G의 "3"과 "1": 원자가(valence) 전자 오비탈을 표현하기 위해 두 단계로 나누어진 가우스 함수의 개수. 즉, **원자가 전자는 3개의 가우스 함수와 1개의 가우스 함수로 이중 분할(Double-Split) 표현됨**.

- 극성화 함수 포함(6-31G 또는 6-31G(d, p)): 추가적인 d-오비탈(중심 원자)과 p-오비탈(수소 같은 작은 원자)을 포함하여 전자 밀도의 왜곡을 더 정밀하게 모델링.

DMol³에서 사용되는 DNP 기저 집합이 Gauss-type 6-31G 수준과 대응된다는 의미는, 두 기저 함수가 유사한 정확도를 제공한다는 뜻이다**. 즉, DMol³의 DNP 기저 함수는 전자가 차지하는 공간을 표현하는 방식은 다르지만(수치적 방식 vs 가우스 함수 방식), 전반적인 계산 정확도는 6-31G 수준과 비슷하다는 의미이다.**

**Fermi Smearing(페르미 스미어링) 적용이란?**

Fermi Smearing(페르미 스미어링)이란, DFT 계산에서 전자의 온도 효과를 고려하여 페르미 준위 근처의 전자 점유수를 부드럽게(Smearing) 조정하는 기법이다. 이는 특히 금속이나 반도체의 전자 구조를 계산할 때 필수적인 기법이다.

일반적으로 전자 상태는 페르미-디랙 분포(Fermi-Dirac Distribution)를 따르며, **절대온도 0K에서는 페르미 준위 아래의 모든 상태가 채워지고, 위의 상태는 비어 있다**. **하지만, 실제 계산에서는 수렴 속도를 높이고, 금속과 같은 시스템에서 전자의 점유율이 급격하게 변하는 문제를 완화하기 위해 페르미 준위 근처의 전자 점유수를 일정한 온도에서 부드럽게 변화시키는 스미어링(smearing) 기법을 적용한다.**

여기서 적용된 0.005 Hartree(Ha) (1Ha = 27.2114 eV)의 Fermi Smearing은 페르미 준위 근처에서 전자 점유수를 조절하는 온도 효과를 포함하는 방법을 의미한다. 0.005 Hartree는 Fermi Smearing(페르미 스미어링)에서 적용된 전자 온도(Electronic Temperature)를 나타내며 약 0.136 eV 즉, 적당한 수준의 Fermi Smearing 값이며, 너무 작으면 효과가 미미하고, 너무 크면 계산의 물리적 정확도가 떨어질 수 있다. 전자 에너지가 페르미 준위 근처에서 급격히 변하지 않도록 부드러운 함수로 보정하여 계산의 안정성을 높이는 역할을 한다.

**Fermi Smearing을 적용하는 이유**

1. 계산 수렴 향상:

- **금속 시스템에서는 페르미 준위 근처에서 전자 점유수가 급격하게 변하는데, 스미어링을 적용하면 이 변화를 완화하여 계산이 빠르게 수렴할 수 있다.**

2. 에너지 계산의 안정성 증가:

- **페르미 준위 근처의 전자가 특정한 상태에서 갑자기 변하지 않도록 부드러운 분포를 적용하여 계산의 안정성을 유지한다.**

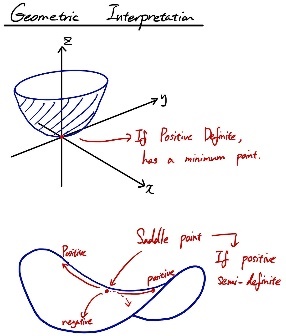
3. 온도 효과를 반영:

**- 실험적으로 관측되는 온도 효과를 일부 반영할 수 있어, 보다 현실적인 전자 구조 분석이 가능하다.**

결론적으로, 0.005 Ha의 Fermi Smearing을 적용하면 전자 상태 점유율을 부드럽게 조정하여 계산이 더 빠르게 수렴되고, 금속 표면이나 반도체에서 보다 안정적인 전자 구조 계산을 수행할 수 있다.

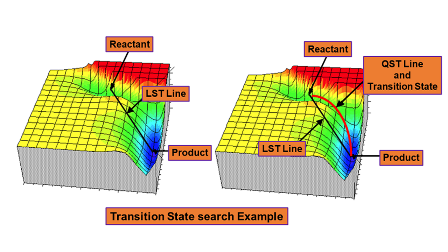
**선형 동기화 천이(LST, Linear Synchronous Transit) 계산이란?**

LST(Linear Synchronous Transit) 방법은 **화학 반응의 전이 상태(Transition State, TS)를 찾는 데 사용되는 초기 근사 방법**이다. 이 방법은 반응물(Reactant)과 생성물(Product) 간의 선형 보간법(Linear Interpolation)을 이용하여 최소 에너지 경로(MEP, Minimum Energy Path)를 따라 전이 상태를 추정하는 방식이다.

즉, 반응물과 생성물의 원자 위치를 선형적으로 연결한 뒤, 그 경로에서 가장 높은 에너지를 갖는 지점을 전이 상태(TS) 후보로 가정한다. 하지만 LST는 전이 상태를 정확히 찾기보다는 대략적인 위치를 예측하는 역할을 하며, **더 정밀한 TS 검색을 위해 후속적인 QST나 공액 그래디언트 최소화(conjugate gradient refinement) 과정이 필요하다**.

**이차 동기화 천이(QST, Quadratic Synchronous Transit) 계산이란?**

QST(Quadratic Synchronous Transit) 방법은 LST보다 더 정교한 방식으로 전이 상태를 찾는 방법으로, 반응물과 생성물의 구조를 기반으로 한 **2차(Quadratic) 보간법을** 이용하여 전이 상태를 추정한다. LST가 단순한 선형 보간을 수행하는 것과 달리, **QST는 곡선 형태의 보간을 적용하여 더 정확한 전이 상태 근사치를 제공한다. 다채로움, 그래픽이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.** 

**QST는 보통 두 가지 방식(QST2, QST3)으로 적용될 수 있다.**

1. QST2: 반응물과 생성물의 구조만을 이용하여 전이 상태를 찾음.

2. QST3: 반응물, 생성물, 그리고 **전이 상태 후보(TS Guess)**까지 제공하여 더 정밀한 전이 상태를 탐색.

QST를 사용하면 반응 좌표상의 **최대 에너지를 갖는 전이 상태를 좀 더 현실적으로 찾을 수 있으며, 이를 통해 반응 장벽(Energy Barrier) 및 반응 경로를 보다 정확하게 분석할 수 있다.**

**공액 그래디언트(conjugate gradient) 정밀화 방법이란?**

공액 그래디언트(conjugate gradient) 방법은 **전이 상태(TS) 후보를 더욱 정밀하게 최적화하는 과정으로**, 주어진 TS 후보 지점에서 에너지를 최소화하거나 saddle point(안장점)를 찾아 조정하는 알고리즘이다.

일반적인 최적화 방법에서는 그래디언트(Gradient, 기울기)를 사용하여 국소 최솟값(Local Minimum)을 찾지만, **공액 그래디언트 방법은 이전 단계에서의 기울기 정보를 함께 고려하여 더 빠르고 정확하게 최적화를 수행한다**. 특히, **전이 상태에서는 반응 경로를 따라 한 방향으로는 최대점(최대 에너지 장벽)을 이루고, 다른 방향으로는 최소점을 이루는 saddle point를 찾아야 하기 때문에, 일반적인 에너지 최소화 알고리즘만으로는 충분하지 않다.**

공액 그래디언트 정밀화 방법을 적용하면 전이 상태 후보(TS Guess)를 조정하여, **실제 반응 경로에서 가장 정확한 전이 상태를 찾아낼 수 있다**. 이를 통해 반응의 활성화 에너지(Activation Energy), 반응 속도론(Kinetics) 등을 더욱 정밀하게 예측할 수 있다.

결론적으로, LST는 전이 상태의 초기 추정을 수행하는 방법이며, QST는 이를 개선하여 보다 정확한 TS 위치를 찾는 방법이다. 마지막으로, 공액 그래디언트 정밀화는 TS의 정확도를 최적화하는 과정으로, 이 모든 과정을 조합하여 최적의 전이 상태를 결정하게 된다.

**전이 상태(Transition State, TS) 탐색을 위한 일반적인 프로토콜**

전이 상태(Transition State, TS) 탐색을 위한 일반적인 프로토콜은 먼저 반응물(Reactant)과 생성물(Product)의 기하학적 최적화(Geometry Optimization)를 수행하여 안정한 구조를 얻는 것으로 시작한다. 이후, 전이 상태의 초기 추정을 위해 LST(Linear Synchronous Transit) 또는 QST(Quadratic Synchronous Transit) 방법을 적용하여 TS 후보를 찾는다. LST는 반응물과 생성물을 선형적으로 연결하는 방식이며, QST는 보다 정교한 곡선 보간을 적용하여 TS 후보를 생성하는 방법이다. TS 후보가 적절하게 위치했는지 확인한 후, 공액 그래디언트(Conjugate Gradient) 최소화를 사용하여 전이 상태를 정밀하게 최적화하고, 반응 좌표상의 안장점(Saddle Point)을 찾는다. 마지막으로, 고유 진동수 분석(Frequency Analysis)을 수행하여 전이 상태가 하나의 음의 진동수를 가지는지 확인하고, 최소 에너지 경로(MEP, Minimum Energy Path)를 따라 본격적인 반응 경로를 계산한다.

**하나의 음의 진동수를 가지는것이 왜 중요할까?**

전이 상태(Transition State, TS)가 하나의 음의 진동수(Imaginary Frequency)를 가져야 하는 이유는, 반응 좌표 방향에서 에너지가 최대인 안장점(Saddle Point)임을 확인하기 위해서이다. 이는 **수학적으로 Hessian Matrix(헤시안 행렬)의 고유값(Eigenvalues)과 연관**되며, 시스템이 안정적인 최소점인지, 불안정한 전이 상태인지 판별하는 핵심 조건이다. **일반적으로 안정한 최소점(Local Minimum)은 Hessian Matrix가 Positive Definite(양의 정부호 행렬)이며, 즉 모든 고유값이 양수(Positive Eigenvalues)인 상태를 의미**한다. 그러나, **TS는 하나의 방향(반응 좌표 방향)에서는 불안정해야 하므로, 하나의** **고유값이 음수(Negative Eigenvalue)를 가져야 하며, 나머지 방향에서는 여전히 안정적이므로 양수 고유값을 가져야 한다.**

**즉, 전이 상태는 반응 좌표 방향에서 에너지가 극대(maximum)가 되며, 다른 모든 방향에서는 최소(minimum)가 되어야 하므로, Hessian Matrix가 하나의 음의 고유값을 가지는 Semi-Definite(반정부호) 행렬이 된다**. 만약 Hessian Matrix의 모든 고유값이 양수라면, 이는 단순한 안정한 구조(Local Minimum)이며 TS가 아니다. 반대로, 두 개 이상의 음의 고유값이 존재하면 반응 좌표 외에도 불안정한 방향이 있음을 의미하므로, 올바른 TS가 아닌 다중 경로를 가지는 고차원적 구조(Higher-Order Saddle Point)일 가능성이 높다. 따라서, 전이 상태가 하나의 음의 진동수를 가진다는 것은 Hessian Matrix의 고유값 분석을 통해 TS가 정확한 Saddle Point임을 판별하는 필수적인 조건이며, 반응 경로에서의 올바른 에너지 장벽을 정의하는 중요한 기준이 된다

**즉, 전이 상태 확인의 판단 기준!!**

**표면 단위셀의 모델링 Case Example : (2×2) 표면 단위셀과 4층 두께(16 Au 원자) 모델링**

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2210271X13002892>   
Au(111) 표면에서의 흡착을 모델링하기 위해 (2×2) 표면 단위셀과 4층 두께를 사용한다는 것은, 주기적 경계 조건(Periodic Bounary Condition, PBC)을 적용하여 금 표면을 반복적으로 확장하는 방식으로 계산을 수행한다는 의미이다. (**2×2) 단위셀은 기본 단위셀(Unit Cell)의 두 배 크기로 확장된 표면 구조를 의미하며**, 이는 흡착된 분자나 원자가 인접한 **단위셀과의 상호작용을 최소화하면서도 충분히 큰 모델을 제공하는 역할을 한다.** 또한**, 4층 두께의 모델은 표면과 벌크(Bulk) 구조 사이의 상호작용을 고려하기 위한 선택이며, 일반적으로 상부 2~3층만이 재구성(표면 변형)에 영향을 받고**, 하부층은 벌크 성질을 유지한다. 따라서, **16개의 금 원자로 구성된 초셀(Supercell)은 이러한 특성을 반영하면서도 계산 비용을 효율적으로 관리할 수 있도록 설정된 모델이다.**

이러한 모델링 방법은 흡착된 원자가 금속 표면과 어떻게 결합하고, 전자 구조 및 화학적 특성이 어떻게 변화하는지를 연구하는 데 필수적이다. (2×2) 표면 단위셀을 선택하는 이유는, 흡착된 원자 또는 분자가 너무 밀집되지 않도록 하여 인접한 주기적 이미지 간의 인공적인 상호작용을 줄이기 위함이다**. 4층 두께를 선택하는 이유는, 너무 적은 층을 사용하면 벌크 효과를 충분히 고려하지 못하고, 너무 많은 층을 사용하면 계산 비용이 증가하기 때문이다**. **일반적으로 금속 표면 연구에서는 3~5층 두께가 표면 특성을 정확하게 재현하는 데 충분한 것으로 알려져 있다**.

**표면 모델에서 층의 개수를 세는 방법**

표면 모델에서 층의 개수는 유닛셀(Unit Cell)의 z축 방향에서 **동일한 높이에 배열된 원자 그룹을 기준으로 계산된다**. 일반적으로, 금(Au)과 같은 FCC(면심입방) 구조에서 (111) 면을 고려할 경우, 원자들은 ABCABC 형태로 층을 이루며 반복적으로 배열된다. 따라서, z축 방향으로 원자가 차지하는 각 수직 평면을 하나의 층으로 간주하여 층의 개수를 정하게 된다. 예를 들어, (2×2) 단위셀을 사용하고, 그 안에 원자가 4개 층으로 배열되어 있다면, 이 모델의 층 개수는 4층이 된다.

**유닛셀 자체가 2층으로 구성될 수도 있으며, 이는 유닛셀을 정의할 때 z축 방향으로 몇 개의 원자 층을 포함할 것인지에 따라 달라진다.** 하지만, 표면 계산에서 표면 효과(Surface Effects)를 정확히 반영하려면 **최소 3~5층 정도의 두께가 필요한 경우가 많다**. 따라서, 유닛셀을 2층으로 설정하면 벌크 성질이 충분히 반영되지 않거나, 표면 효과가 왜곡될 가능성이 있다. 표면 연구에서는 일반적으로 상부 2~3층을 자유롭게 최적화하고, 하부 1~2층은 고정(Fixed Layer)하여 벌크 성질을 유지하는 방식을 사용한다

**금속 표면의 격자상수 선택 – 실험값 vs. Material Project 데이터**

금속 표면의 격자상수를 설정할 때 **실험값을 참고하는 것이 가장 일반적이며**, 이는 실제 재료에서 측정된 값이기 때문에 신뢰성이 높다. 특히, 금속 및 무기 소재의 경우 표면 흡착과 같은 현상은 미세한 구조 변화에 민감하기 때문에, 실험적으로 얻어진 격자상수를 사용하는 것이 계산 결과의 신뢰도를 높이는 데 중요하다.

반면, Material Project와 같은 데이터베이스의 격자상수는 DFT(GGA-PBE 등)로 최적화된 값이므로, 실험값과 다소 차이가 있을 수 있다. 이는 DFT가 완벽하지 않으며, 특히 GGA 기반 함수형(PBE, PW91 등)은 일반적으로 **금속의 격자상수를 실험값보다 약간 과대평가(overestimation)하는 경향이 있기 때문이다**. 그러나, DFT 기반의 격자상수를 사용하면 계산적으로 일관된 조건에서 시뮬레이션을 수행할 수 있으며, **이론적 연구에서는 실험값을 따르기 어려운 경우 Material Project 데이터를 사용할 수도 있다. 하지만, 실험과 비교하는 연구라면 실험 격자상수를 사용하는 것이 바람직하며, DFT로 최적화된 구조를 사용할 경우에는 그 차이를 고려해야 한다.**

**반응 에너지(ΔH)와 활성화 에너지(E\_a)**



여기서 E\_FS는 최종 상태(Final State, FS), E\_IS는 초기 상태(Initial State, IS), E\_TS는 전이 상태(Transition State, TS)의 에너지를 의미한다. 이와 관련하여, 흡착 에너지가 음수이면 안정한 구조를 나타내며, 반응 에너지가 양수(ΔH > 0)이면 흡열 반응(endothermic), 음수(ΔH < 0)이면 발열 반응(exothermic)을 나타낸다.

**완전 구성 상호작용(Full Configuration Interaction, FCI)**

완전 구성 상호작용(FCI)은 가능한 모든 전자 배열을 고려하여 다전자 시스템의 정확한 파동함수를 구하는 가장 정확한 양자 화학 방법이다. FCI는 특정 기저 집합에서 전자-전자 상호작용을 완벽하게 포함하므로, 다체 전자 상호작용을 가장 정밀하게 계산할 수 있다. 이 방법은 전자 상관(correlation)을 완벽하게 포함하기 때문에, 일반적으로 어떤 근사 방법보다도 높은 정확도를 제공한다.

그러나, FCI의 계산 복잡도는 기저 집합 크기에 대해 지수적으로 증가하기 때문에, 현실적인 화학 시스템에서는 적용이 어렵다. 예를 들어, 작은 분자(예: LiH, BeH₂)조차도 적절한 기저 집합을 사용하면 계산량이 감당할 수 없을 정도로 커진다. 이러한 이유로, FCI는 실제로는 단순한 모델 시스템의 기준(reference) 값으로 사용되며, 실용적인 화학 계산에는 적용되지 않는다.

FCI는 작은 시스템에서 "정확한" 참조 데이터를 제공하기 때문에, 다른 근사적인 전자구조 방법(예: CCSD(T), DMRG, MRCI)의 검증에 유용하게 사용된다. 또한, FCI는 다전자 문제의 근본적인 원리를 연구하는 데에도 사용되며, 이를 통해 양자 화학의 이론적 틀을 더욱 정교하게 다듬는 데 기여할 수 있다.

**커플드 클러스터 방법(Coupled-Cluster, CC)**

커플드 클러스터(Coupled-Cluster, CC) 방법은 전자 상관 효과를 효율적으로 포함하기 위한 강력한 근사 방법이다. CC는 파동함수를 지수 함수(expansion in an exponential form)로 표현하여, 다전자 효과를 체계적으로 확장하면서도 계산량을 효율적으로 조절할 수 있는 것이 특징이다.

CC의 대표적인 변형인 CCSD(모든 단일·이중 전이 포함)와 CCSD(T)(삼중 전이를 추가한 퍼투베이션 보정)는 "금표준(Gold Standard)" 으로 알려져 있으며, 매우 높은 정확도를 제공한다. 특히, CCSD(T)는 전자 상관을 정확하게 반영하면서도, FCI보다 훨씬 적은 계산량으로 우수한 결과를 얻을 수 있어, 분자 구조 및 반응 에너지 예측에서 광범위하게 사용된다.

CC 방법은 높은 정확도를 제공하지만, 계산 비용이 여전히 N7 정도로 크기 때문에, 수백 개 이상의 원자를 포함하는 대형 시스템에는 직접 적용하기 어렵다. 이를 해결하기 위해 결합된 군 이론(Coupled-Cluster with Singles, Doubles, and Perturbative Triples, CCSD(T))과 같은 다양한 근사 방법이 개발되었으며, 커플드 클러스터 단절(CC truncation) 기법을 통해 특정 고차 전자 전이를 생략하는 방식으로 계산량을 줄이는 연구도 활발히 진행되고 있다.

**울트라소프트 의사퍼텐셜 (Ultrasoft Pseudopotential)**

의사퍼텐셜(pseudopotential)은 DFT 계산에서 핵과 핵심(inner) 전자의 영향을 근사적으로 표현하는 방법입니다. 울트라소프트 의사퍼텐셜은 기존의 노멈-콘스(Norm-Conserving) 의사퍼텐셜보다 더 부드러운(less strict) 파동함수를 사용하여 계산 속도를 향상시키는 기법입니다. 특히 전이금속이나 무거운 원소처럼 전자가 핵 가까이 강하게 묶여 있는 경우, 계산 효율을 높이는 데 도움이 됩니다. 역할: 울트라소프트 의사퍼텐셜은 핵과 전자의 상호작용을 근사적으로 모델링하여 계산 비용을 줄이는 데 사용됩니다. PBE GGA는 전자의 교환-상관 효과를 계산하는 함수(Functional), 울트라소프트 의사퍼텐셜은 전자-핵의 상호작용을 단순화하는 퍼텐셜(Potential)입니다. DFT 계산에서는 일반적으로 둘을 함께 사용하여, 전자 상관 효과를 잘 반영하면서도 계산 부담을 줄이는 방식으로 최적화합니다.

**PBE-GGA와의 여러 조합**

PBE-GGA(Perdew-Burke-Ernzerhof Generalized Gradient Approximation)\*\*는 다양한 퍼텐셜과 조합하여 사용될 수 있으며, 연구 목적에 따라 선택이 달라질 수 있습니다. PBE-GGA와 함께 자주 사용되는 퍼텐셜 조합을 정리하면 다음과 같습니다

텍스트, 스크린샷, 폰트, 번호이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.

**계산 정확도가 높은 순서대로 정리하면**

밀도 범함수 이론(DFT) 계산에서 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) GGA와 결합할 수 있는 퍼텐셜 방법에는 여러 가지가 있으며, 계산 정확도가 높은 순서대로 정리하면 다음과 같다:

1. Projector-Augmented Wave (PAW) Method – 가장 정확도가 높은 방식으로, 전자파동함수를 보강(Augmentation)하여 핵심 전자와 원자가 전자 간의 상호작용을 정밀하게 모델링한다. VASP 등에서 주로 사용되며, 울트라소프트 의사퍼텐셜보다 계산량이 크지만 높은 정밀도를 제공한다.
2. Norm-Conserving Pseudopotentials (NCP) – 핵과 전자의 상호작용을 정밀하게 유지하는 보존 퍼텐셜 방식으로, 정확도가 높지만 높은 에너지 컷오프가 필요하다. 반도체 및 정밀 계산에 자주 사용된다.
3. Ultrasoft Pseudopotentials (USPP) – NCP보다 계산량을 줄이면서도 비교적 높은 정확도를 유지하는 방식으로, 전이금속 및 무거운 원소에 적합하다. CASTEP, Quantum ESPRESSO 등에서 사용되며, PBE-GGA와 함께 자주 활용된다.
4. Empirical or Optimized Pseudopotentials (ONCV, SG15 등) – 특정 원소나 화합물에 대해 경험적으로 조정된 퍼텐셜로, 정확도는 중간 수준이지만 특정 시스템에서 최적화된 결과를 제공할 수 있다.

텍스트, 스크린샷, 번호, 폰트이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.

PAW 방식이 가장 높은 정확도를 제공하며, 그다음으로 NCP, USPP, 경험적 퍼텐셜 순으로 정밀도가 낮아진다. 계산량과 정확도를 균형 있게 고려해야 하며, 고체물질 연구에서는 PAW, 반도체 및 금속 시스템에서는 NCP, 그리고 큰 시스템의 계산 효율을 높이려면 USPP가 많이 사용된다.

**효율적인 구조 최적화 전략**

구조 최적화 시 초기 위치에서 적절한 흡착 사이트로 이동하는 과정에서 **수렴 시간과 계산 시간을 줄이기 위해, 먼저 덜 정확한 방법으로 1차적으로 초기 위치를 설정하는 것이 좋은 전략**이다. 복잡한 시스템에서는 높은 정확도의 계산을 바로 수행하면 시간이 많이 걸리고, 비효율적인 수렴 과정이 발생할 수 있다. 따라서 초기 구조를 빠르게 최적화한 후, 이를 바탕으로 보다 정밀한 계산을 수행하는 방식이 일반적으로 추천된다.

초기 흡착 위치를 설정할 때, 계산 **정확도가 높은 방법(예: PAW, Norm-Conserving Pseudopotential)을 바로 적용하면 계산 비용이 크고 수렴이 어려울 수 있다**. 따라서 먼저 계산 비용이 낮고 비교적 덜 정밀한 방법(예: Ultrasoft Pseudopotential, 경험적 퍼텐셜)을 사용하여 초기 구조를 최적화한 후, 더 높은 정확도를 요구하는 방법으로 다시 계산하는 것이 **효율적이다**. **예를 들어, 먼저 Ultrasoft Pseudopotential을 사용하여 대략적인 흡착 위치를 찾고, 이후 PAW 또는 NCP 방식을 적용하여 더욱 정밀한 최적화를 수행하는 것이 좋은 접근법이다.**

이러한 계층적 접근을 적용하면 초기 구조 설정이 빠르게 이루어질 수 있으며, 이후 고정밀 계산에서의 수렴성이 크게 향상될 수 있다. 특정한 원자나 분자의 흡착을 연구할 때, 초기 위치를 적절히 설정하지 않으면 구조가 비현실적인 배치에서 시작될 수 있으며, 이는 불필요한 수렴 문제를 초래할 수 있다. 따라서 먼저 계산 비용이 적은 방법을 사용하여 합리적인 초기 구조를 얻고, 이후 고정밀 계산을 수행하는 것이 시간과 자원을 절약하는 데 효과적이다.

이러한 방법과 더불어, **분자동역학(MD) 시뮬레이션을 이용하여 자연스러운 초기 흡착 위치를 설정하는 방법도 유효하다.** MD 시뮬레이션을 수행하면 특정 원자가 표면에 어떻게 흡착하는지, 또는 특정 분자가 표면과 어떤 상호작용을 하는지를 동역학적으로 관찰할 수 있다. **이를 통해 흡착 과정에서 원자가 선호하는 위치를 파악할 수 있으며, 이러한 정보를 기반으로 DFT 초기 구조를 설정하면 보다 현실적인 흡착 모델을 구축할 수 있다.**

예를 들어, LAMMPS와 같은 분자동역학 소프트웨어를 사용하여 시스템을 특정한 온도와 압력 조건에서 시뮬레이션하면, 원자나 분자의 이동 경로를 추적하여 최적의 흡착 사이트를 찾을 수 있다. 특히, 물리적 흡착이 주요한 **시스템에서는 MD를 활용하여 실험적으로 관찰되는 흡착 메커니즘을 모사할 수 있으며, 이를 통해 DFT 계산을 위한 초기 구조를 보다 합리적으로 설정할 수 있다.**

결론적으로, 초기 흡착 구조를 설정할 때는 먼저 낮은 계산 비용을 요구하는 방법(예: Ultrasoft Pseudopotential)을 사용하여 대략적인 구조를 찾은 후, 이후 PAW 또는 NCP와 같은 정밀한 방법으로 계산을 수행하는 것이 효과적이다. 또한, 분자동역학 시뮬레이션을 활용하여 자연스러운 흡착 위치를 파악한 후 이를 기반으로 구조 최적화를 수행하는 것도 유용한 방법이다. 이러한 두 가지 접근 방식을 조합하면, 보다 현실적인 흡착 모델을 구축하면서도 계산 비용과 수렴 시간을 효과적으로 줄일 수 있다.

**흡착 분자와 금속 계면의 상호작용에서 금속 원자가 아래로 눌리는 현상**

Quantum Espresso(QE)로 구조 최적화를 수행할 때, 흡착 분자가 금속 표면에 결합하면 금속 원자가 약간 아래로 눌리는 현상이 자주 관찰된다. 이는 흡착에 의해 표면 구조가 재배열되는 \*\*표면 이완(surface relaxation)\*\* 때문이며, 전체 시스템의 에너지를 최소화하는 과정에서 발생하는 자연스러운 현상이다.

이러한 변형은 주로 전자 밀도의 재분포에 의해 발생한다. 흡착 분자가 금속 표면과 상호작용하면 전하 이동(charge transfer)이 일어나고, 이로 인해 국소적인 전자 환경이 변화하면서 금속 원자들이 더 안정한 상태를 찾기 위해 위치를 조정하게 된다. 특히, 흡착된 분자의 전기음성도와 금속의 성질에 따라 표면 원자의 이동 정도가 달라질 수 있다.

또한, 흡착 과정에서 형성되는 화학적 결합 또는 반데르발스(van der Waals) 상호작용은 표면에 새로운 응력을 가하게 된다. 금속 표면 원자들은 이러한 응력을 완화하기 위해 변형되며, 그 결과 금속 원자가 아래로 눌리는 현상이 발생할 수 있다. 이때 표면 원자의 이동 범위는 흡착 분자의 크기, 결합 강도 및 흡착 방식(체좌 흡착, 정사면체 흡착 등)에 따라 달라질 수 있다.

금속 표면의 원자는 벌크 내부의 원자들보다 결합 제약이 적어 상대적으로 유연하게 변형될 수 있다. 따라서 흡착이 추가적인 영향을 미치면서 표면 원자들이 자연스럽게 이동하는 경향이 강화된다. 특히, 낮은 밀도의 금속 표면(예: FCC(111) 면보다 FCC(100) 면)이 더 큰 변형을 보이는 경향이 있다.

이러한 현상은 밀도범함수이론(DFT) 및 의사 퍼텐셜(Pseudopotential) 효과에서도 나타난다. DFT 계산은 일반적으로 표면 이완을 예측하는 경향이 있으며, 특히 교환-상관 함수(Exchange-Correlation Functional)의 영향으로 인해 금속 원자의 미세한 변형이 반영될 수 있다. 따라서 계산 결과에서 금속 원자가 약간 아래로 눌리는 것이 관찰된다면, 이는 정상적인 현상으로 볼 수 있다.

결론적으로, 흡착 분자가 금속 계면과 결합하면 전하 재분포, 응력 완화, 표면 원자의 유연성 등의 요인으로 인해 금속 원자가 아래로 눌리는 현상이 발생한다. 만약 이러한 표면 이완이 관찰되지 않는다면, 모델링이 제대로 이루어졌는지 다시 점검해 볼 필요가 있다.

**pp.x의 아웃풋 파일 중 charge-density.cube와 charge-density 파일은 무엇이 다른가**

**텍스트, 폰트, 번호, 스크린샷이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.**