**Quantum Espresso 표면 계산 다루기**

Quantum ESPRESSO를 이용하면 결정 표면에서 발생하는 현상을 DFT(밀도 범함수 이론)를 통해 분석할 수 있다. 이를 위해 VESTA 등의 툴을 활용하여 결정 표면을 모델링하고, 진공층을 추가한 후 DFT 계산을 수행한다.

Materials Project와 같은 DFT 기반 결정 구조 데이터베이스에서 Zn과 같은 금속의 결정 구조를 가져온다고 해도, 표면을 모델링할 경우 표면 원자 간의 결합이 Bulk 상태와 다를 수 있기 때문에 재-Relaxation 과정이 필요하다. 따라서, 표면에 대한 DFT 계산은 반드시 Relaxation → SCF(Self-Consistent Field) 계산의 순서로 진행해야 한다.

문헌 조사 결과, 표면 모델링 시 일반적으로 14~16Å의 진공층을 추가하며, Unit Cell 기준으로 2×2 ~ 4×4 크기의 표면 시스템을 사용한다. 또한, 원자층은 4~6층 정도로 모델링하는 것이 일반적이며, 흡착분자와 함께 Relaxation 시 상부 절반의 원자층을 자유롭게 이동 가능하도록 설정하고, 하부 절반의 원자층을 고정하여 계산하는 경우가 많다.

K-Points 격자는 Monkhorst-Pack 방식으로 4×4×1 ~ 5×5×1을 사용하며, 전자 반복 밀도 계산은 Normal Block Davidson Diagonalization 기법을 적용하고, 수렴 기준은 10e-5eV로 설정하는 것이 일반적이다. Quantum ESPRESSO에서 conv\_thr은 Hartree 단위(Ry)로 설정되므로, &ELECTRONS의 conv\_thr설정에 약 7.35e-7를 적용하면 된다. 컷오프 에너지는 310~520 eV 범위 내에서 사용되며, DFT 함수로는 PBE-GGA 방법이 주로 사용되고, 경우에 따라 PW91 방법도 활용된다. 또한 최종 원자당 힘이 0.025 eV/Å 이하로 수렴될 때까지 최적화를 수행한다. 이 값은 약 4.86e-4 Ry/bohr의 값으로 QE인풋파일에서는 Ry/bohr를 사용하기에 5e-4정도의 값을 forc\_conv\_thr파라미터에 입력하면 된다. 총에너지 수렴기준인 etot\_conv\_속은 일반적으로 10e-4 ~ 10e-6 Ry 범위에서 사용.

유효 퍼텐셜(Pseudopotential) 계산 방법으로는 PAW(Projector Augmented Wave)가 주로 사용되며, 계산 효율을 높이고자 할 경우 Ultrasoft 퍼텐셜을 적용하기도 한다. 특히, 초기 구조 수렴 문제가 우려될 경우, Ultrasoft 퍼텐셜을 사용하여 1차적으로 구조 최적화를 수행한 후, PAW 기반으로 최적화를 진행하는 방식도 추천된다.

추가로 Fermi Smearing의 경우 구조 최적화(Geometry Relaxation) 과정에서 금속 및 반금속 시스템에서 전자 상태의 수렴을 안정화하는 데 중요한 역할을 한다. 특히, 금속은 전자 상태가 페르미 준위 근처에서 연속적으로 분포하며, 특정한 에너지를 가지는 전자들이 온도 변화에 민감하게 반응한다. 이 때문에, Fermi Smearing을 사용하여 전자 점유수를 부드럽게 변화시키면, 에너지 및 힘 계산의 수렴성이 향상되고 계산 과정에서 발생할 수 있는 불안정성이 줄어든다.

구조 최적화 시 일반적으로 Methfessel-Paxton 또는 Marzari-Vanderbilt (Cold Smearing) 방식이 사용되며, 금속의 경우 Fermi Smearing 값을 0.01 ~ 0.02 Ry (약 0.136 ~ 0.272 eV) 범위에서 설정하는 것이 일반적이다. 반면, 절연체나 반도체에서는 전자 구조가 밴드 갭을 가지므로 Smearing 없이 정수 점유수를 적용하는 것이 일반적이다. 따라서, 금속 시스템에서는 Smearing을 활용하여 수렴성을 높이고, 절연체/반도체의 경우에는 필요에 따라 최소한으로 적용하는 것이 권장된다.

현실적인 시간내에 수렴하지 못하면 계산이 종료되도록 하기 위해, max\_seconds = 1.728e+05로 설정해 48시간 즉 2일의 작업 제한시간을 설정하는 것이 좋다. 또한 nstep을 100정도로 설정해 반복 스텝을 100번까지만 하고 자동으로 종료되게 한다. 일반적으로 50~200으로 설정한다.

또한 &Electrons의 `startingpot = "atomic"`은 초기 퍼텐셜(전위 함수)을 각 원자의 원자 퍼텐셜을 기반으로 설정하는 옵션이다. 이는 일반적으로 사용되는 값으로, 계산을 처음 시작할 때 안정적인 초기 조건을 제공한다. 반면, `startingpot = "file"`을 사용하면 이전 계산에서 저장된 퍼텐셜을 불러와 연속 계산을 수행할 수 있으며, `startingpot = "random"`은 무작위 초기 퍼텐셜을 생성하지만 거의 사용되지 않는다.

`startingwfc = "atomic+random"`은 초기 파동함수(Wavefunction)를 원자 수준에서 생성하되, 일부 무작위(random) 요소를 추가하는 방식이다. 금속과 같이 전자 구조가 복잡한 시스템에서는 특정 초기 상태에 갇혀서 수렴이 어려울 수 있는데, 랜덤성을 추가하면 이러한 문제를 완화할 수 있다. 일반적으로 `"atomic"`이 가장 많이 사용되지만, 수렴성이 불안정한 경우 `"atomic+random"`을 사용하면 초기 조건을 다양하게 설정하여 보다 빠르고 안정적인 수렴을 유도할 수 있다.

위와 같은 설명을 반영해 Zn 101 Surface에 대해 계산하는 예시 인풋파일을 다음 링크에 올려두었다. <https://github.com/dydtkddl/QE_fixatom/issues/2#issue-2905499059>

**문제 해결 2025/03/14**

Zinc Slab에 대해 002, 101, 100 Plane을 만들어서 구조최적화를 진행했다. 이때 2층으로 층을 쌓고 계산을 진행했다. 2층중 아랫층은 고정시키고 위층만 자유롭게 두었더니, 1층 원자들이 너무 비정상적으로 배치가 되었다.

**<002>**

**원, 디자인이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.** **스케치, 원, 도표, 디자인이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.**

**<101> - 정상**

**스케치, 디자인, 라인, 직사각형이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.스케치, 라인, 디자인이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.**

**<100>**

**스크린샷, 직사각형이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.** **스크린샷, 직사각형이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.**

너무 얇은 슬랩을 구성해서 표면효과가 과장된것으로 추측된다. 최소 4층 이상의 슬랩을 생성하는 것이 바람직할것같다.