

캐올리나이트의 규산염 사면체 표면과 벤질 알콜의 상호작용에 대한 양자 계산 연구

이범한^{1*}, 이성근¹

¹서울대학교 지구환경과학부 지구물질과학연구소(buman@snu.ac.kr)

1. 서론

캐올리나이트는 가장 간단한 구조의 점토 광물 가운데 하나로 지표의 풍화 작용에서 중요한 역할을 한다. 또한 캐올리나이트는 넓은 표면적을 가짐으로써 산업용 촉매 등으로 많이 사용되고 있다. 이러한 캐올리나이트와 다양한 유기물과의 반응은 산업적 응용 및 환경적으로 중요한 문제 가운데 하나로, 많은 이론적 연구와 실험이 이루어졌다(Zhanpeisov et al., 1999). 그 가운데 벤질 알콜의 흡착은 석유 정제 과정의 향상 등 산업적으로 응용될 수 있으며, Forland G. M. (2001)에 의해 흡착 실험이 이루어졌으나 이론적 연구에 대해서는 현재까지 이루어진 바가 없다.

분자들의 반응에 대한 계산에 사용되는 이론적 방법으로 크게 분자역학(molecular mechanics)과 양자 계산이 있다. 양자 계산은 슈뢰딩거 방정식의 해로 얻어지는 분자의 에너지와 그 특성 등을 구한다. 양자 계산은 어떤 시스템에 대해 매우 정확한 예측을 가능하게 하고, 최근에는 컴퓨터 연산 속도의 발달 등에 의하여 수백 개의 원자를 갖는 큰 시스템에 대해서도 계산을 가능하게 한다(Foresman and Frisch, 1996).

점토광물과 유기물의 반응에 대한 이전의 양자 계산 연구들은 계산의 양을 줄이기 위해 캐올리나이트 모형을 상대적으로 작은 것들을 사용하였고, 흡착 시 규산염 사면체 표면의 산소의 위치 차이에 대한 효과에 대해 연구된 바가 없다. 본 연구에서는 캐올리나이트와 벤질 알콜의 상호작용에 대해 상대적으로 큰 모형을 사용했을 때의 효과, 캐올리나이트 규산염 사면체 표면 모형에 대한 결정학적 자료의 유무에 대한 효과, 양자 계산 방법의 차이에 의한 효과 등을 살펴보기 위해, 캐올리나이트 규산염 사면체 표면 모형에 대해 상대적으로 큰 크기를 갖는 이상적인 모형(모델 A), 결정학적 자료를 바탕으로 한 모형(모델 B), 알루미늄 팔면체 층을 포함하는 캐올리나이트 모형(모델 C) 등으로 만들었고, 벤질 알콜과의 기하 최적(geometry optimization), 결합 에너지 등에 대한 양자 계산을 수행하여 그 결과를 제시한다.

2. 계산 방법

계산에 사용된 캐올리나이트 규산염 사면체 표면의 모형 가운데 첫 번째(모델 A)는 동일한 Si-O-Si 각도와 동일한 Si-O 결합 길이를 갖는 이상적인 평평한 규산염 사면체 표면으로, 규산염 사면체로 이루어진 고리가 모두 7개로 이루어져 있다. 이 모형은 총 126 개의 원자로 이루어져 있고, $\text{Si}_{24}\text{O}_{66}\text{H}_{36}$ 의 분자식을 가지며, 전기적으로 중성이 되도록 산소가 끊어진 자리에 수소를 붙였다(Zhanpeisov et al., 1999). 이는 일반적으로 규산염에 대해 양자 계산을 할 때 사용하는 방법이다(Sauer et al., 1994).

두 번째(모델 B)는 각각의 원자들의 위치가 결정학적 자료(Wyckoff, 1969)로부터 얻어진 규산염 사면체 표면으로, 실제로 반응하는 규산염 사면체 표면에는 결정학적으로 위치가 다른 세 가지 산소가 존재한다. 모델 B도 모델 A와 마찬가지로 총 126 개의 원자로 이루어

져 있다.

세 번째(모델 C)는 규산염 사면체로 이루어진 세 개의 고리와 알루미늄 팔면체로 이루어진 세 개의 고리가 연결된 캐올리나이트 모형이다. 모델 C는 총 124 개의 원자로 이루어져 있고, $Al_{13}Si_{13}O_{63}H_{35}$ 의 분자식을 가진다. 이 모델은 규산염 사면체 층에서 산소가 끊어진 자리에 붙인 수소가 9개이고, 캐올리나이트 층 내의 수소가 7개이며, 층간 수소가 19개로 이루어져 있고, 전기적으로 중성을 띤다. 캐올리나이트의 층 내의 수소와 층간 수소의 정확한 위치에 대해서는 많은 실험과 이론적 연구가 있었지만 아직까지 불완전한 상태이다. 이번 연구에서는 층 내의 수소 위치에 대하여 Castro and Martins (2005)의 논문에 제시된 양자 계산 결과를 이용하였고, 층간 수소는 (001) 면에 수직이 되도록 하였다(Benco et al., 2001).

이번 연구에 사용된 계산은 Gaussian 98을 이용하였다(Frisch et al., 2002). 벤질 알콜과 세 개의 모델에 대해서 각각의 에너지를 Hartree-Fock Self-Consistent Field 방법을 이용한 HF/6-31G와 Becke-style 3-Parameter Density Functional Theory 방법을 이용한 B3LYP/6-31G를 이용하여 계산하였다(Foresman and Frisch, 1996). 벤질 알콜과 각각의 규산염 사면체 표면의 모델을 반응시켰을 때의 기하 최적을 HF/6-31G와 B3LYP/6-31G를 이용하여 계산하였다. 이렇게 계산된 기하 최적 결과를 바탕으로, 벤질 알콜과 각각의 규산염 사면체 표면 모델의 결합에너지를 B3LYP/6-311+G(2d,p)를 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 토의

벤질 알콜의 흡착에 대한 기하 최적 계산 결과는 사용한 모든 모델에서 벤젠 고리가 캐올리나이트의 (001)면을 따라 눕지만 알콜기 쪽으로 약간 기울어지는 것을 보여준다. 또한 알콜기의 수소가 규산염 사면체 표면의 산소와 가장 강한 상호 작용을 하는 것을 보여준다. 알콜기의 수소와 가장 가까운 규산염 사면체의 산소와의 평형 상태에서의 거리는 약 2.5 Å으로 계산되었다. 결정학적 자료를 바탕으로 만들어진 모델 B, C와의 기하 최적 결과에서 벤질 알콜과 반응하는 규산염 사면체 표면의 세 가지 다른 산소 가운데, 가장 작은 Si-O-Si 각을 갖는 산소가 벤질 알콜의 수소와 가장 강한 반응을 하는 것으로 나타났다.

규산염 사면체 표면과 벤질 알콜의 결합에너지는 약 30 kJ/mol로 계산되었다. 이는 벤질 알콜의 흡착이 강한 수소 결합을 하고 있는 것을 의미한다(Michalkova et al., 2004). 각각의 모델에 대해서는 모델 C의 결합에너지가 모델 B, 모델 A의 경우보다 크게 나타났다.

모델 A와 모델 B의 결과를 비교해보면, 기하 최적 계산에서 모델 B의 경우가 알콜기 쪽으로 더 기울어져 있는 것을 볼 수 있고, 결합 에너지도 모델 B가 약 0.5 kJ/mol 크게 나타났다. 이러한 결과는 점토광물에 대한 양자 계산에서 결정학적 자료를 바탕으로 하는 것이 중요하다는 것을 나타낸다. 같은 모델에 대해서 HF/6-31G와 B3LYP/6-31G를 이용하여 계산한 결과를 비교해보면, 기하 최적의 결과는 거의 같게 나오지만, 결합에너지는 B3LYP/6-31G를 이용한 계산에서 더 정확한 값을 나타내며, 큰 차이를 나타내는 것을 볼 수 있다.

본 연구에서는 점토광물과 유기물의 반응에 대한 이전의 양자 계산 연구에 비하여 상대적으로 큰 모형을 사용함으로써, 작은 모형을 사용했을 때 산소가 끊어진 자리에 붙인 수소와 벤질 알콜과의 상호작용에 대한 효과를 줄일 수 있으며, 보다 정확한 결합 에너지를 구할 수 있다. 큰 모형에 의한 효과를 비교하기 위해, 한 개의 고리를 가지는 모형에 대해 양자 계산을 해보았으며, 기하 최적 계산 결과 산소가 끊어진 자리에 붙인 수소에 대한 효과가 크게 나타난 것을 볼 수 있었고, 결합 에너지도 약 6 kJ/mol 정도 크게 나타났다.

캐올리나이트 규산염 사면체 표면에 대해 양자 계산에서 비교적 큰 모형을 이용한 본 연구의 결과는 광물 표면의 유기물 흡착에 있어 표면의 결정학적 위치 차이가 중요하다는 것을 나타낸다. 또한, 본 연구의 결과는 토양 오염 정화, 석유 정제 과정 향상 등의 분야에 응용될 수 있는 정량적인 자료를 제공해줄 수 있는 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구의 모든 계산은 서울대학교 전산원 슈퍼컴퓨터 2호기에서 수행되었다.

참고문헌

- Benco, L. et al. (2001) Orientation of OH groups in kaolinite and dickite: Ab initio molecular dynamics study. *American Mineralogist*, 86, 1057-1065.
- Castro, E. A. S. and Martins, J. B. L. (2005) Theoretical Study of Kaolinite. *International Journal of Quantum Chemistry*, 103, 550-556.
- Foresman, J. B. and Frisch, AE. (1996) *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (2nd Ed.). Gaussian, Inc., Pittsburgh, 302p.
- Forland, G. M. (2001) Adsorption of Benzyl Alcohol onto Alumina and Kaolinite Surfaces from a Nonaqueous Solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 242, 477-479.
- Frisch, M. J. et al. (2002) Gaussian 98, Revision A.11.3. Gaussian, Inc., Pittsburgh.
- Michalkova, A. et al. (2002) Theoretical study of interactions of dickite and kaolinite with small organic molecules. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 581, 37-49.
- Michalkova, A. et al. (2004) Adsorption of Sarin and Soman on Dickite: An ab initio ONIOM Study. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 1918-1930.
- Sauer, J. et al. (1994) Theoretical Study of van der Waals Complexes at Surface Sites in Comparison with the Experiment. *Chemical Reviews*, 94, 2095-2160.
- Wyckoff, R. W. G. (1964) *Crystal Structures* (2nd Ed.). Interscience Publishers, New York, v.4, p. 371.
- Zhanpeisov, N. U. et al. (1999) Cluster Quantum Chemical Study of Triaminotoluene Interaction with a Model Clay Surface, 4, 285-294.