

캐올리나이트 규산염 층과 벤질알코올의 반응에 대한 양자화학계산에서 결정학적 위상이 멀리켄 전하와 자기 차폐 텐서에 미치는 영향

The Effect of Lattice Topology on Benzyl Alcohol Adsorption on Kaolinite Surfaces: Quantum Chemical Calculations of Mulliken Charges and Magnetic Shielding Tensor

이 범 한 (Lee, Bum Han)* · 이 성 근 (Lee, Sung Keun)

서울대학교 지구환경과학부 지구물질물리화학 연구실
(Laboratory of Physics and Chemistry of Earth Materials, School of Earth and Environmental Sciences, Seoul
National University)

요약: 본 연구에서는 점토광물 표면 클러스터의 크기와 결정학적 위상이 전자 밀도와 자기 차폐 텐서에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 캐올리나이트 규산염 층을 대표하는 세 개의 서로 다른 위상의 모델 클러스터와 벤질 알코올과의 상호작용에 대해 다양한 수준의 양자화학 계산을 수행하였다. 모델 클러스터 1은 단순화된 7개의 규산염 고리로 이루어졌고, 모델 클러스터 2는 결정학적 위상을 가진 7개의 규산염 고리로 이루어졌으며, 모델 클러스터 3은 세 개의 규산염 고리와 팔면체 고리로 이루어져 있다. 멀리켄 전하 계산 결과 벤질 알코올과의 반응 후의 상대적인 전자 밀도 이동의 크기는 모델 클러스터 3의 사면체 쪽 > 모델 클러스터 1 > 모델 클러스터 2 > 모델 클러스터 3의 팔면체 쪽의 순으로 계산되었다. 또한 벤질 알코올과 강한 수소 결합을 하는 원자들의 전자 밀도 이동이 상대적으로 크다. 벤질 알코올 흡착 전에 대한 사면체 표면 원자들의 자기 차폐 텐서 결과는 결정학적 위상을 고려하지 않은 경우 표면 중심으로부터의 거리가 비슷한 산소들끼리 유사한 등방 자기 차폐 텐서 값을 갖고, 결정학적 위상을 고려한 경우는 결정학적으로 서로 다른 산소 자리(O3, O4, O5)에 대해 각각 228.2 ± 3.9 , 228.9 ± 3.4 , 222.3 ± 3.0 ppm으로 계산되었다. 흡착 전후의 산소 원자의 화학 차폐의 차이는 알코올과 근접한 산소들에서 약 1~5.5 ppm 정도의 변화가 나타나며 이러한 변화는 최근의 고분해능 이차원 핵자기공명분광 분석을 이용하면 실험으로 관찰할 수 있을 것으로 예상된다. 또한 모델 클러스터 2의 화학 차폐의 변화는 모델 클러스터 1보다 상대적으로 큰 특징을 보인다. 전자밀도 이동과 화학 차폐의 변화는 약한 양의 상관관계를 가진다. 이러한 결과들은 캐올리나이트 규산염 사면체 층과 벤질 알코올이 약한 수소 결합과 벤젠 고리와 규산염 층 산소 원자들의 약한 정전기적 힘에 의해 흡착되고 있음을 보여준다. 본 연구는 점토광물과 유기물에 대한 양자 화학 계산에서 클러스터 크기와 결정학적 위상이 고려되어야 함을 제시한다.

주요어: 캐올리나이트, 벤질 알코올, 양자 화학 계산, 모델 클러스터, 결정학적 위상, 멀리켄 전하, 자기 차폐 텐서

*교신저자: buman@snu.ac.kr

ABSTRACT: In order to have better insights into adsorption of organic molecules on kaolinite surfaces, we performed quantum chemical calculations of interaction between three different model clusters of kaolinite siloxane surfaces and benzyl alcohol, with emphasis on the effect of size and lattice topology of the cluster on the variation of electron density and magnetic shielding tensor. Model cluster 1 is an ideal silicate tetrahedral surface that consists of 7 hexagonal rings, and model cluster 2 is composed of 7 ditrigonal siloxane rings with crystallographically distinct basal oxygen atoms in the cluster, and finally model cluster 3 has both tetrahedral and octahedral layers. The Mulliken charge analysis shows that siloxane surface of model cluster 3 undergoes the largest electron density transfer after the benzyl alcohol adsorption and that of model cluster 1 is apparently larger than that of model cluster 2. The difference of Mulliken charges of basal oxygen atoms before and after the adsorption is positively correlated with hydrogen bond strength. NMR chemical shielding tensor calculation of clusters without benzyl alcohol shows that three different basal oxygen atoms (O3, O4, and O5) in model cluster 2 have the isotropic magnetic shielding tensor as 228.2 ± 3.9 , 228.9 ± 3.4 , and 222.3 ± 3.0 ppm, respectively. After the adsorption, the difference of isotropic chemical shift varies from 1 to 5.5 ppm for model cluster 1 and 2 while model cluster 2 apparently shows larger changes in isotropic chemical shift. The chemical shift of oxygen atoms is also positively correlated with electron density transfer. The current results show that the adsorption of benzyl alcohol on the kaolinite siloxane surfaces can largely be dominated by a weak hydrogen bonding and electrostatic force (charge-charge interaction) and demonstrate the importance of the cluster size and the lattice topology of surfaces on the adsorption behavior of the organic molecules on clay surfaces.

Key words: kaolinite, benzyl alcohol, quantum chemical calculation, model cluster, lattice topology, Mulliken charge, magnetic shielding tensor

서 론

점토광물과 유기물의 반응은 점토광물의 높은 흡착 능력으로 인하여 토양에서 오염물의 이동, 생물학적 이용, 분해 등에서 중요한 역할을 하며(Knezovich *et al.*, 1987; Kowalska *et al.*, 1994), 촉매, 나노 합성물 등으로 사용되어 산업적으로 응용 범위가 넓다(Ogawa and Kuroda, 1995; Tunney and Detellier, 1996). 이러한 중요성에 의해 점토광물과 유기물의 반응은 많은 실험 및 이론적 연구가 이루어졌다. 그럼에도 불구하고, 광물표면과 유기물의 흡착특성(예, 흡착구조와 에너지)은 아직 잘 알려져 있지 않으며, 따라서 본 연구의 목적은 양자 계산을 이용하여 이러한 흡착특성을 체계적으로 이해하는 것이다.

점토광물과 유기물에 대한 전통적인 흡착 실험은 흡착 등온선을 얻고 이에 맞는 모델을 구하는 것이다(Pennell *et al.*, 1992; Goss, 1994; Forland *et al.*, 1995; Morrissey and Grismer, 1999; Ferreiro and Bussetti, 2003). 이러한 방법은 흡착에 대한 특성을 비교적 쉽게 파악할 수 있지만 흡착 기작에 대한 상세한 정보를 알기

가 어렵다. X선 회절 분석은 유기물이 점토광물 층간에 삽입되는 반응에 의한 면간 거리의 증가를 쉽게 확인할 수 있지만(Jaynes and Boyd, 1991; Rytwo *et al.*, 1995; Xu and Boyd, 1995; Ukrainczyk and Smith, 1996; Guimaraes *et al.*, 1998), 이러한 반응 이외에 일반적인 점토광물과 유기물의 흡착 반응에 대해서는 점토광물의 작은 입자 크기와 유기물과의 반응에 의한 무질서의 증가로 인하여 회절 분석 실험이 어렵고, 특히 수소 원자들의 위치를 중요하게 다루는 반응일 경우에는 흡착 구조의 분석이 불가능하다. 방사광 가속기를 사용한 XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy), EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 등의 X선 흡수 분광 분석은 핵자기 공명 분광분석과 더불어 특정 원자 주변의 환경을 볼 수 있는 실험으로 특정한 반응 기작에 관심이 있을 때 좋은 실험 방법이 될 수 있지만(Oday *et al.*, 1994; Jokic *et al.*, 2003; Catalano and Brown, 2005; Simpson *et al.*, 2006), 유기물의 탄소는 전자의 수가 적어 X선 실험을 어렵게 한다. 최근에 방사광 가속기를 이용한 X선 반사법(reflectivity) 연구가 개발되어 운모-폴빅산 계면의

원자 단위의 흡착 정보를 알아내었다(Lee *et al.*, 2005; Park *et al.*, 2005). 또한, 적외선, 라만 분광분석과 같은 분자의 진동 주파수를 측정하는 방법을 통하여 반응에 참여하는 작용기를 알아낼 수 있다(Yariv, 1996; Esmer, 1998; Akyuz *et al.*, 2000; Bajpai and Vishwakarma, 2003). 최근에는 광물/물 계면에서의 유기물 흡착을 현장(in situ)에서 실험할 수 있는 ATR-FTIR 방법을 사용한 연구가 수행되었고(Hind *et al.*, 2001), 이를 이용하여 옥살레이트의 흡착에 대해 내구 복합체(innersphere complex)와 외구 복합체(outersphere complex)를 구분할 수 있었다(Yoon *et al.*, 2004). 그러나 이와 같은 실험적 방법들은 점토광물과 유기물의 흡착에 대한 결합 에너지를 계산할 수 없고, 평형 상태에서의 분자 배열에 대한 정확한 정보를 얻는데 한계가 있다.

분자의 구조와 반응에 대한 이론적 연구는 크게 분자 동력학 모사와 양자 화학 계산으로 나눌 수 있다(Foresman and Frisch, 1996). 분자 동력학 모사는 비교적 많은 수의 원자를 계산할 수 있어서 분자의 크기가 큰 점토광물과 유기물의 반응에 대한 연구에 많이 이용되었다(Murgich and Rodriguez, 1998; van Duin and Larter, 2001; Teppen *et al.*, 2002; Yu *et al.*, 2003). 분자 동력학 모사는 고전 물리의 법칙을 따르는 역장을 이용하여 제한된 시스템에 적용되는 반면, 양자 화학 계산은 슈뢰딩거 방정식의 해로부터 분자의 구조와 특성을 얻음으로써 다양한 시스템에 대해 높은 수준의 예측을 가능하게 한다.

양자화학을 이용한 계산방법에 관한 일반적인 사항은 기존의 논문이나 소개서에 자세히 제시되어 있으나(Foresman and Frisch, 1996; McQuarrie and Simon, 1997; Bernholc, 1999), 본 논문에서는 독자들의 이해고양을 도모하기 위하여 몇 가지 필수 사항을 정리하여 소개한다. 양자 화학 계산은 대부분의 경우 슈뢰딩거 방정식의 정확한 해를 구하는 것이 어렵기 때문에 수학적 근사 해를 구하는 방법을 사용한다. 양자 화학 계산에서 일반적으로 사용하는 근사법은 다전자 파동 함수를 분자 오비탈의 슬래터(Slater) 행렬식으로 표현하는 것이다. 각각의 전자에 대한 오비탈은 기저함수로 이루어지는데 이는 주로 가우시안 함수의 선형 결합으로 이루어진다. 예를 들어, 본 연구에 사용

된 기저함수 가운데 하나인 6-31G(d)는 중심 전자들에 대해 6개의 가우시안 함수로 표현하고, 상대적으로 원자중심에 가까운 외곽전자(tight)와 최외곽전자(loose)의 두 가지 최외곽 전자들에 대해 각각 세 개, 한 개의 가우시안 함수로 표현하며, 무거운 원자에 대해 d 오비탈 함수를 사용하는 것을 의미한다. 가장 많이 사용되는 근사 법 중 하나인 하트리-폭(Hartree-Fock) 방법은 이러한 다전자 파동함수에 대해 자기일관성장(self-consistent-field, SCF) 방법을 이용하여 해를 얻는다(Fukutome, 1981). 또 다른 근사법으로 밀도범함수이론(density functional theory, DFT)이 많이 사용되는데, 이는 전자간의 상호 작용을 전자 밀도의 범함수로 나타내는 것으로, 이 가운데 교환-상호관련 함수에 대해 하트리-폭 교환과 공유하고 세 개의 경험적인 변수를 사용하는 B3LYP (Becke, 3 parameters, Lee-Yang-Parr) 방법이 많이 사용되고 있다(Lee *et al.*, 1988; Becke, 1993). 원자의 개수가 많은 계산들에 대해 핵 포텐셜과 속전자(core electrons)에 대해 유효 포텐셜(effective potential)로 대체하고, 최외곽 전자들에 대해서만 다루는 유사 포텐셜(pseudopotentials)이라고 하는 방법이 사용된다(Hamman *et al.*, 1979). 유사 포텐셜의 파동 함수는 연속적이어서 평면파를 기저함수로 사용한다. 이러한 근사법들을 이용하여 양자 화학 계산에서는 특정한 분자 구조의 에너지(single point energy), 기하 최적(geometry optimization), 전이 상태의 구조, 진동 주파수 등을 계산할 수 있다.

최근 급속도로 개선된 슈퍼컴퓨터에서의 연산속도로 수백 개의 원자로 구성된 시스템 또한 양자 화학 계산으로 쉽게 연구할 수 있으며(Foresman and Frisch, 1996), 지구과학분야에서는 최근에 마그마의 이동성질과 관련된 규산염 용융체의 원자단위의 구조분석에도 응용되었다(Lee *et al.*, 2001; Tossel, 2001; Lee, 2004; Lee and Stebbins, 2006). 분자 크기가 큰 점토 광물과 유기물의 반응에 대해서도 클러스터를 이용한 양자 화학 계산 연구가 보고되었다(Pelmenchikov and Leszczynski, 1999; Zhanpeisov *et al.*, 1999; Tunega *et al.*, 2002; Chatterjee *et al.*, 2003; Michalkova *et al.*, 2005; Gorb *et al.*, 2006). 클러스터를 이용한 양자 화학 계산은 이러한 점토광물과 유기물의 흡착 반응에 대해

상세한 정보를 제공해 줄 수 있다. 그러나 양자 화학 계산을 이용한 이전 연구들은 점토 광물의 표면을 모사하기 위해 사용된 클러스터들에 대해 결정학적 위상을 고려하지 않은 경우가 많았고, 계산의 양을 줄이기 위해 비교적 큰 유기 분자와 반응하기에 상대적으로 작은 표면적을 가진 경우가 많았다(Pelmenschikov and Leszczynski, 1999; Gorb *et al.*, 2000; Michalkova *et al.*, 2002; Tunega *et al.*, 2002; Gorb *et al.*, 2006). 오니엄(our own *n*-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics, ONIOM) 방법(Svensson *et al.*, 1996)을 사용하여 디카이트 표면에 대해 7개의 규산염 고리와 알루미늄 고리로 이루어진 충분히 큰 클러스터에 대해 신경계 화합물인 사린(sarin), 소만(soman)과의 반응에 대한 양자 계산을 수행하여 기하 최적 및 결합 에너지를 비교함으로써 비교적 정확한 결과가 제시되었다(Michalkova *et al.*, 2006). 오니엄 방법은 클러스터를 높은 수준의 오비탈 이론을 적용시키는 활성부, 중간 수준의 오비탈 이론을 적용시키는 준활성부, 분자 동역학 이론을 적용시키는 비활성부로 나누어 다루는 방법이다. 그러나 우리의 이전 연구에 대한 조사에 의하면, 점토광물 표면에 대해 지금까지 7개나 그 이상의 고리로 이루어진 클러스터 전체를 대상으로 분자 오비탈 이론을 적용한 양자 화학 계산 연구는 없었다.

가장 흔한 점토 광물 가운데 하나인 캐올리나이트는 하나의 층이 알루미늄 팔면체와 규산염 사면체 층의 간단한 구조로 이루어져 있다. 벤질 알코올은 극성 방향족 분자로 벤젠 고리가 단일 치환된 구조로 이루어진 유기 분자이다. 이러한 캐올리나이트와 벤질 알코올의 반응을 포함하여 점토광물과 유기물에 대한 비수용성 용액에서의 반응은 원유의 3차 회수, 전자 부품, 화장품 유제 등에 응용될 수 있다(Novotny, 1987; Forland, 2001). 이 반응에 대해 Forland (2001)에 의해 거시적인 흡착 실험이 이루어졌으나, 이론적 연구는 보고된 바가 없다.

따라서 본 논문에서는 양자 화학 계산을 이용하여 점토광물 표면의 결정학적 위상(결합각의 차이와 팔면체층의 존재)이 캐올리나이트 표면과 벤질 알코올의 흡착 상호관계에 미치는 영향을 체계적으로 규명하였다. 이를 위하여 캐올리나이트 규산염 사면체 표면을 대표하는 모

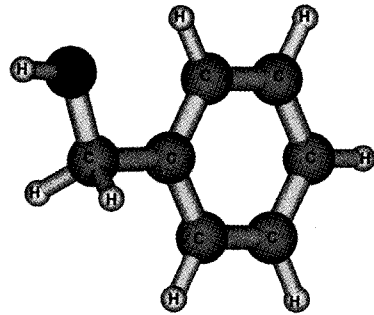


Fig. 1. A fully optimized benzyl alcohol molecule cluster. Dihedral angle (\angle O-C-C-C) is almost 0.

델 클러스터들과 벤질 알코올과의 흡착 반응을 다양한 수준과 기저함수를 이용하여 계산하였다. 특히, 흡착 전후의 광물 표면의 전자 밀도의 변화를 지시하며 흡착 상호관계 파악에 유용한 Mulliken 전하(Mulliken charge)와 흡착 전후의 각 원자 단위의 전자 환경 변화를 규명할 수 있는 핵자기공명 자기 차폐 텐서(magnetic shielding tensor)를 계산하여 비교하였다.

계산 방법

계산에 사용된 모델 클러스터

벤질 알코올 분자에 대한 클러스터는 모든 결합 길이, 결합각, 이면각을 변수로 하여 하트리-팍 수준의 이론에서 6-31G를 기저함수로 기하 최적 계산을 수행하여 그 결과를 사용하였다(그림 1). 본 연구에서 기하 최적 계산된 벤질 알코올의 구조는 X선 산란 실험 결과와 일치한다(Mikusinska-Planner, 1992).

캐올리나이트 규산염 층을 모사하기 위한 세 가지 모델 클러스터에서 가장자리의 끊어진 결합들은 수소 원자들로 포화시켰다(Sauer *et al.*, 1994). 모델 클러스터 1은 이상적인 정육각형의 규산염 고리가 7개로 이루어져 있다. 이러한 이상적인 고리는 양자 화학 계산의 이전 연구에서 캐올리나이트 표면을 위한 클러스터로 많이 사용되었다. 모델 클러스터 2는 7개의 이중삼각형 규산염 고리로 이루어져 있다. 원자의 위치는 모두 결정학적 자료를 바탕으로 하였다(Wyckoff, 1968). 캐올리나이트는 기저면에 O3, O4, O5라고 명명하는 결정학적으로 다른 세 개의 산소를 가지고 있고, 정점에 O1, O2라고 하는 두

개의 다른 산소를 가지고 있다(Wyckoff, 1968). 우리의 모델 클러스터에서 Si-O-Si의 결합각은 O3, O4, O5 각각에 대하여 125.622°, 135.535°, 137.065°이다. 모델 클러스터 3은 캐올리나이트 한 층으로 규산염 층과 알루미늄 팔면체 층이 각각 세 개의 고리로 이루어져 있다. 원자의 위치는 모델 클러스터 2와 마찬가지로 결정학적 자료를 바탕으로 하였다(Wyckoff, 1968). 이 모델 클러스터에서 끊어진 결합에 포화시킨 9개의 수소 이외에 7개의 층 내 수소들은 기저 면에 평행하고, 19개의 층간 수소들은 기저 면에 수직이다(Benco *et al.*, 2001; Castro and Martins, 2005).

양자 화학 계산

양자 화학 계산은 가우시안 98 및 03 소프트웨어를 사용하였다(Frisch *et al.*, 2002; Frisch *et al.*, 2004). 각각의 모델 클러스터와 벤질 알코올 분자의 반응에 대한 기하 최적 계산은 모든 모델 클러스터에 대해 하트리-폭 수준에서 6-31G를 기저함수로 계산하였다. 결합에너지는 다음의 간단한 식으로 표현된다:

$$E_{bind} = -(E_{AB} - E_A - E_B) \quad \text{Eq. 1}$$

여기서 E_{bind} 는 결합 에너지, E_{AB} , E_A , E_B 는 각각 AB 2분자체, A 분자, B 분자의 전체 에너지를 나타낸다. 결합 에너지는 하트리-폭 수준에서 6-31G를 기저함수로 계산하였고, B3LYP 수준에서 6-31G, 6-31G(d), 6-311+G(2d,p)를 기저함수로 계산하였다.

부분 전하는 화학 결합에 의한 전자의 비대칭적인 분포에 의하여 생성되는데 이를 나타내기 위해 여러 가지 방법이 도입되었다(Meister and Schwarz, 1994). 이 가운데 밀리켄 전하(Mulliken, 1955)는 파동 함수에 대해 분석하는 방법으로 다음의 식으로 표현된다:

$$q_a^{Mul} = Z_a - \sum_{i:j \in a} P_{ij} S_{ji} \quad \text{Eq. 2}$$

여기서 q_a^{Mul} 은 a 원자의 밀리켄 전하, Z_a 는 핵 전하, S_{ij} 와 P_{ij} 는 각각 a 원자의 기초 오비탈 i, j의 겹침 적분(overlap integral)과 홀전자 밀도

(one-electron density) 행렬 성분을 나타낸다. 밀리켄 전하 분석은 가우시안 패키지의 양자 화학 계산 결과에 포함되는 것을 이용하여 각각의 클러스터에 대해 반응 전후의 차이를 분석하였다.

자기 차폐 텐서는 외부 자기장에 대해 핵 주위의 전자 환경에 의해 감소되는 정도를 나타낸다(Mehring, 1983):

$$B_\alpha^{loc} = (1 - \sigma_{\alpha\beta}) B_\beta^{ext} \quad \text{Eq. 3}$$

여기서 B_α^{loc} 는 감소된 핵 주위의 자기장, B_β^{ext} 주어진 외부 자기장 벡터의 한 성분을 나타내고, $\sigma_{\alpha\beta}$ 는 차폐 텐서의 성분을 나타낸다. 이러한 차폐 텐서는 바닥상태의 파동함수와 관련된 반자성 항과 바닥상태와 여기 상태의 혼합과 관련된 상자성 항으로 이루어지며, 전체 에너지에 대한 자기장과 핵자기 모멘트의 이차 미분으로 표현된다:

$$\sigma_{\alpha\beta}^N = \frac{d^2 E}{dm_{N\alpha} dB_\beta} \quad \text{Eq. 4}$$

여기서 E 는 전체 에너지, $m_{N\alpha}$ 는 N핵의 자기 모멘트를 나타낸다. 자기 차폐 텐서는 2차 텐서이지만, 주로 등방 차폐 텐서에 대해 다루고, 그 단위는 ppm을 사용한다. 자기 차폐 텐서는 사용하는 파동 함수에 따라 다른 값을 가질 수 있지만, 상자성 차폐 텐서의 변화를 살펴보면 많이 사용된다. 자기 차폐 텐서는 게이지 포함 전자 오비탈(gauge including atomic orbitals, GIAO) 방법을 사용하여(Ditchfield, 1974; Wolinski *et al.*, 1990), 모든 클러스터에 대해 벤질 알코올과의 반응 전과 후에 대해 B3LYP 수준에서 6-311+G(2d,p)를 기저함수로 계산하였다.

결과 및 토의

기하 최적 및 결합 에너지

기하 최적 및 결합 에너지의 계산 결과에 대한 보다 자세한 사항은 Lee and Lee (in preparation)에 수록될 예정이므로, 본 논문에서는 그 결과에 대해 간략히 소개하기로 한다. 그림 2의

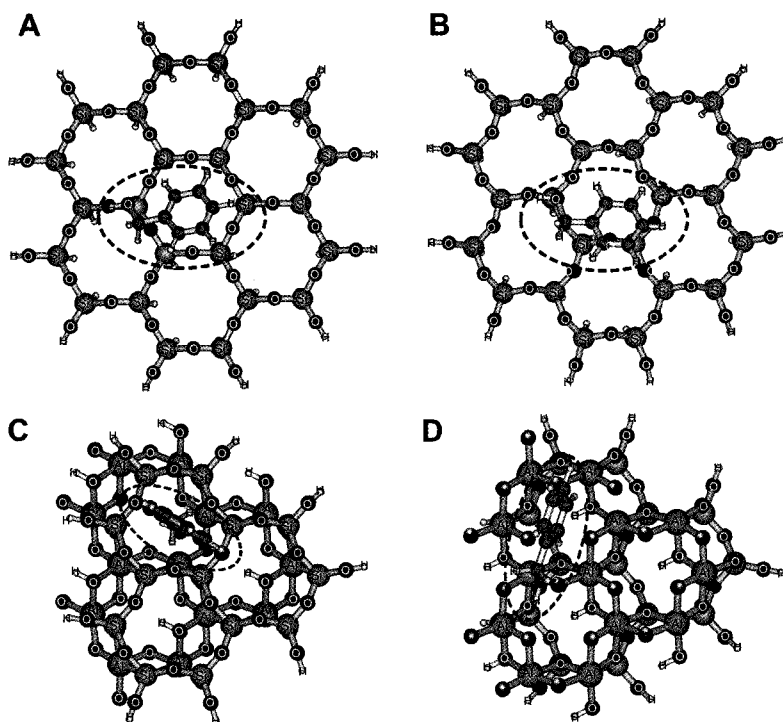


Fig. 2. Optimized structures of adsorption of a benzyl alcohol molecule on siloxane surfaces of (A) model cluster 1, (B) model cluster 2, (C) model cluster 3, and (D) octahedral side of model cluster 3. Dashed eclipse in each figure is for indicating the location of an adsorbed benzyl alcohol molecule.

A, B, C는 캐올리나이트 규산염 층을 모사하기 위한 각각의 모델 클러스터와 벤질 알코올의 반응에 대한 기하 최적 계산 결과를 보여주고 있다. 모델 클러스터 1과 2의 결과는 벤젠 고리가 기저 면에 평행하게 놓이며 알코올기 쪽으로 약간 기울어 있음을 보여준다. 반면, 모델 클러스터 3의 결과는 벤젠 고리가 기저 면에 수직으로 서는 것으로 나타났다. 이는 모델 클러스터 1과 2에 대한 벤질 알코올의 흡착은 표면이 충분히 넓기 때문에 끊어진 결합을 포화시키기 위해 붙인 수소의 영향을 받지 않지만, 모델 클러스터 3의 결과는 표면이 상대적으로 작기 때문에 포화시키기 위해 붙인 수소들과 벤질 알코올의 수소 사이의 척력이 영향을 받아 생긴 결과로 보인다. 또한 모델 클러스터 2와 반응하는 벤질 알코올이 모델 클러스터 1의 경우에 비해 알코올기 쪽으로 약간 더 기울어진 것으로 나타났다. 그림 2의 D는 캐올리나이트 팔면체 층의 흡착에 대해 살펴보기 위해 모델 클러스터 3의 팔면체 쪽과 벤질 알코올의 반응에 대한

양자 화학 계산 결과를 나타낸 것이다. 팔면체 층의 경우 사면체 층과 벤질 알코올의 흡착과는 달리 팔면체 층 수산화기의 수소와 알코올기의 산소가 수소 결합을 하며 안정성을 유지하는 것으로 나타났다.

각각의 모델 클러스터와 벤질 알코올의 결합 에너지는 표 1에 나타내었다. 계산된 결합 에너지들은 하나의 모델 클러스터에서도 사용하는 방법에 따라 매우 넓은 값의 범위를 가지며, 기저함수를 증가시키에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 그 크기의 순서는 모델 클러스터 3 >> 모델 클러스터 2 > 모델 클러스터 1로 계산 방법이 바뀌어도 유지되고 있다. 모델 클러스터 3의 팔면체 쪽과 벤질 알코올의 반응에 대한 결합 에너지는 계산 수준과 기저함수를 증가시킬수록 작아지는 경향성을 보이며, 이는 규산염 층 표면과 벤질 알코올의 반응에 대한 결합 에너지에서 나타난 경향과 같은 것이다. 그 크기는 모델 클러스터 3의 규산염 층과 벤질 알코올의 반응보다 약간 더 큰 값을 갖는다.

Table 1. Binding energies (kJ/mol) between each model cluster and a benzyl alcohol molecule

	1	2	3	3 (octahedral side)
HF/6-31G	63.3	63.8	77.0	89.9
B3LYP/6-31G	29.7	30.7	40.9	52.5
B3LYP/6-31G (d)	17.4	18.5	25.6	46.0
B3LYP/6-311+G (2d,p)	8.6	9.6	(not obtained)	(not obtained)

Table 2. Sum of Mulliken charges of atoms in each model cluster (not including benzyl alcohol, electron density transfer (me))

	1	2	3	3 (octahedral side)
System transfer	-23	-22	-26	-14

모델 클러스터 1과 2의 결합 에너지의 차이는 모든 계산 방법에서 약 1 kJ/mol의 차이를 보이며 모델 클러스터 2가 더 큰 값을 갖는다. 양자 화학 계산의 에너지 계산에서 이러한 차이는 오차 범위에 속하는 작은 값이다. 그럼에도 불구하고 그 차이는 계산 방법이 바뀌어도 유지되고 있어 실제로 결정학적 위상의 유무가 결합 에너지의 차이를 가져올 가능성도 있다. 이러한 기하 최적 및 결합 에너지 결과에서 중요한 것은 결합 에너지가 오차 범위 내에서 거의 같은 값을 갖지만 기하 최적 결과가 다를 수 있다는 것이다.

멀리켄 전하

흡착에 참여하는 계면의 멀리켄 전하의 분포를 통하여 계면의 전자적 성질(예, 전자 주개 (electron donor) 혹은 전자 받개 (electron acceptor))를 구할 수 있다. 따라서 본 논문에 사용된 다양한 종류의 모델 클러스터의 멀리켄 전하의 변화를 벤질 알코올과의 흡착 반응 전후에 대하여 계산하여 흡착 전후의 전자 밀도 변화를 구하였다(Michalkova *et al.*, 2004). 표 2는 각각의 모델 클러스터와 벤질 알코올의 반응에 의한 전자 밀도의 이동(멀리켄 전하의 합)을 정리한 것이다. 하나의 클러스터에 대해 멀리켄 전하의 합은 0이다. 그런데 각각의 클러스터에 대한 부분 전하의 합이 음의 값을 갖는 것으로 보아 모든 경우에서 각각의 클러스터는 전자 받개가 되고, 벤질 알코올은 전자 주개가 되는 반응을 하는 것을 알 수 있다. 전자 밀도 이동의

크기는 모델 클러스터 3의 사면체 쪽 > 모델 클러스터 1 > 모델 클러스터 2 > 모델 클러스터 3의 팔면체 쪽으로 나타났다. 전술한 바와 같이 결합 에너지의 상대적인 크기는 모델 클러스터 3의 팔면체 쪽 > 모델 클러스터 3의 사면체 쪽 >> 모델 클러스터 2 > 모델 클러스터 1의 순이다. 이는 전자 밀도의 이동과 결합 에너지가 항상 일치하는 것은 아님을 지시한다.

흡착 반응이 규산염 사면체 표면의 원자들과 벤질 알코올 원자들의 부분 전하에 어떤 변화를 일으키는지 보기 위하여 그림 3에 각각의 모델 클러스터의 반응 전후에 대한 멀리켄 전하의 차이가 10 me ($1 e = 1.602176462 \times 10^{-19} C$) 이상인 원자들에 표시를 하였다. 그림 3은 벤질 알코올 원자들이 규산염 층 표면의 산소들에 비해 더 많은 변화를 일으키고 있음을 보인다. 규산염 층 표면에서 벤질 알코올에 가장 가까운 산소의 멀리켄 전하의 변화는 모델 클러스터 1의 경우 -31 me, 모델 클러스터 2의 경우 -36 me, 모델 클러스터 3의 경우 -59 me로 나타났으며, 벤질 알코올에서 규산염 층 표면에 가장 가까운 수소의 멀리켄 전하의 변화는 모델 클러스터 1의 경우 30 me, 모델 클러스터 2의 경우 34 me, 모델 클러스터 3의 경우 94 me로 나타났다. 이는 수소 결합의 세기가 강할수록 부분 전하가 정전기적 반응을 하는 방향으로 크게 바뀌는 것을 의미한다. 또한 규산염 층 표면의 원자들은 가장 가까운 원자들 이외에 주변 원자들의 멀리켄 전하도 변화를 보이는 것으로 나타났다. 특히, 규산염 층 표면의 벤질 알코올과 가장 가까운 원자들 이외에 주변 원자들에서 10 me 이상의 멀리켄 전하의 변화를 보이는 원자의 개수는 모델 클러스터 1에서 네 개, 모델 클러스터 2에서 세 개, 모델 클러스터 3에서 두 개로 나타났다. 수소 결합을 하고 있는 원자들 이외에 주변 원자들에서 나타나는 이러한 멀리켄 전하의 변화는 수소 결합 이외

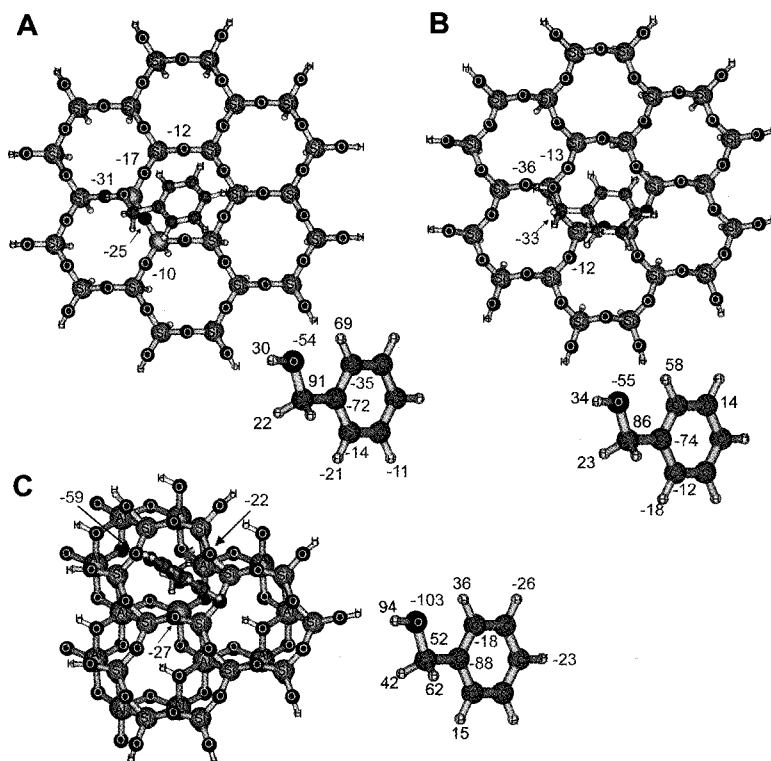


Fig. 3. Mulliken population analysis results for model cluster 1, 2 and 3 with benzyl alcohol. Numbers on each atom indicate the differences of the Mulliken charges (me) with and without benzyl alcohol.

에 벤젠 고리와 규산염 층의 전하-전하 상호 작용에 의한 약한 정전기적 힘이 존재함을 제시한다.

자기 차폐 텐서

표 3과 그림 4의 A, C는 모델 클러스터 1과 2의 산소에 대한 벤질 알코올 흡착 전의 등방 자기 차폐 텐서 결과를 보여준다. 모델 클러스터 3의 자기 차폐 텐서는 계산의 양이 너무 커서 결과를 얻지 못했다. 벤질 알코올 흡착 전의 모델 클러스터 1의 경우, 규산염 층 표면의 산소들은 클러스터 표면 중심으로부터의 거리가 비슷한 산소들끼리 유사한 등방 자기 차폐 텐서 값을 갖는다. 그림 4의 A에서 규산염 층 표면의 기저 산소들에 대하여 중심으로부터 가까운 산소들부터 빨간색, 파란색, 녹색, 보라색, 갈색으로 표시했으며, 빨간색과 파란색, 파란색과 녹색, 녹색과 보라색으로 표시된 그룹의 등

Table 3. Average isotropic magnetic shielding tensor of basal oxygen atoms indicated by each color

	Model Cluster 1 (ppm)	Model Cluster 2 (ppm)
Red	236.2 ± 1.5	228.9 ± 3.4 (O4)
Blue	228.3 ± 0.9	228.2 ± 3.2 (O3)
Green	239.1 ± 1.8	222.3 ± 3.0 (O5)
Purple	231.7 ± 0.1	-
Mars Red	233.2 ± 0.5	-
Black	295.5 ± 0.6	292.6 ± 2.7
Apical Oxygen	268.3 ± 7.2	262.6 ± 5.4

방 자기 차폐 텐서의 차이는 각각 약 7.9, -9.2, 7.4 ppm으로 비교적 큰 차이를 보이는 반면, 보라색과 갈색은 -1.5 ppm으로 비교적 작게 나타났다.

벤질 알코올 흡착 전의 모델 클러스터 2는 규산염 층 표면의 결정학적 위치(O3, O4, O5)에

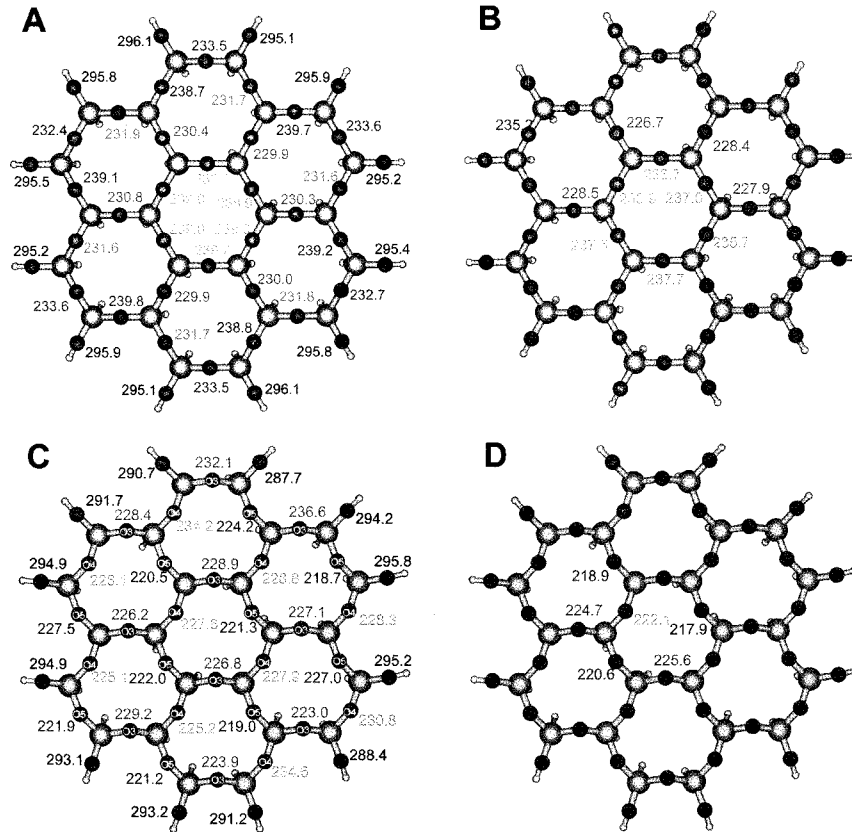


Fig. 4. Isotropic magnetic shielding tensor of oxygen sites in model cluster 1 with (A) and without (B) benzyl alcohol, and model cluster 2 with (C) and without (D) benzyl alcohol. Numbers refer to ^{17}O chemical shielding (ppm). Each color refers to a group which has similar isotropic shielding (ppm). In figure (C) and (D), blue, red, and green colors refer to O3, O4, and O5 oxygen sites, respectively.

따라 유사한 등방 자기 차폐 텐서 값을 갖는다. 그림 4의 C에서 파란색 숫자로 표시한 O3 산소들은 228.2 ± 3.9 , 빨간색 숫자로 표시한 O4 산소들은 228.9 ± 3.4 , 녹색 숫자로 표시한 O5 산소들은 222.3 ± 3.0 ppm으로 나타났다. 상대적으로 O3와 O4의 자기 차폐 텐서의 차이는 두드러지지 않지만, O5 산소들의 자기 차폐 텐서는 다른 산소들과 확연한 차이를 보인다. 일반적으로 Si-O-Si 각이 커지면 ^{17}O 의 사중극 결합 상수(quadrupolar coupling constant)는 커지고, 등방 자기 차폐 텐서는 작아지는 경향을 갖는 것으로 보고되었다(Grandinetti *et al.*, 1995). 본 연구에서는 $\text{O3} < \text{O4} < \text{O5}$ 순서로 Si-O-Si 각의 크기를 갖는데, 등방 자기 차폐는 $\text{O4} > \text{O3} > \text{O5}$ 순서로 위의 보고와 일치하지 않는다. 이것은 기존의 연구가 작은 클러스터를

사용하였기 때문이고, 화학 차폐는 최근접 원자 뿐만 아니라 다른 주위의 원자들에 의하여 영향을 받기 때문이다. 포화시키기 위해 불인 수소들과 연결된 검은색으로 표시된 산소들은 모델 클러스터 2에서는 292.6 ± 2.7 ppm으로 모델 클러스터 1에 비해 약 2.9 ppm 작은 값을 가진다. 또한 클러스터의 정점 산소들은 262.6 ± 5.4 ppm으로 모델 클러스터 1에 비해 약 5.7 ppm 작은 값을 갖는다. 모델 클러스터 1과 모델 클러스터 2의 벤질 알코올 흡착 전에 대한 자기 차폐 텐서 결과의 이러한 차이들은 결정학적 위치의 유무에 따른 차이로부터 나오는 것이다.

흡착 반응이 규산염 층 표면 원자들의 상자성 차폐 텐서에 얼마나 많은 영향을 미치는지 살펴보기 위하여, 벤질 알코올 흡착 후의 화학

차폐(chemical shift, 등방 자기 차폐 텐서의 변화)가 1 ppm 이상의 산소들에 대해 그림 4의 B, D에 나타내었다. 벤질 알코올과 근접한 규산염 사면체 표면 산소들의 화학 차폐는 1~5.5 ppm의 변화를 보인다. 이러한 정도의 화학 차폐는 최근의 고분해능 이차원 핵자기공명분광 분석을 이용하면 실험으로 관찰할 수 있을 것으로 예상된다(Lee and Stebbins, 2003). 알코올과 가장 가까운 산소에 대한 화학 차폐는 모델 클러스터 1의 -3.7 ppm, 모델 클러스터 2의 -1.4 ppm으로 두 경우 모두 알코올과 가장 가까운 산소 주변의 다른 산소에서 더 큰 차이가 나는 것을 볼 수 있으며(모델 클러스터 1의 -5.4 ppm, 모델 클러스터 2의 -5.5 ppm), 주변의 다른 산소들도 1 ppm 이상의 변화를 보이는 것으로 나타났다. 규산염 층 표면의 기저 산소들의 화학 차폐의 총합은 모델 클러스터 1에서 10.5 ppm, 모델 클러스터 2에서 15.0 ppm으로 모델 클러스터 2에서 더 큰 차이를 보인다. 이러한 결과는 결합 에너지의 결과와 양의 상관관계를 갖는 것으로 보인다.

그림 3의 A, B와 4의 B, D에서 흡착 전후에 대한 멀리켄 전하의 변화와 화학 차폐의 변화를 비교해 보면 멀리켄 전하의 변화가 큰 원자들이 화학 차폐의 변화가 크다고 볼 수는 없다. 하지만, 멀리켄 전하의 변화가 10 me 이상 나타나는 산소들에서 화학 차폐가 1 ppm 이상 변하는 산소들이 많은 것을 볼 수 있다. 따라서 전자밀도 이동과 화학차폐의 변화는 약한 양의 상관관계를 가지는 것으로 보인다.

결 론

결정학적 위상의 유무와 클러스터의 크기가 양자 화학 계산 결과에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 모델 클러스터를 다르게 하여 규산염 사면체 표면과 벤질 알코올의 흡착 반응에 대한 양자 화학 계산을 수행한 결과 규산염 사면체 표면이 충분히 넓은(7개의 고리를 가진) 모델 클러스터 1과 2의 결과가 클러스터 가장 자리의 영향을 받지 않으면서 표면 위에서 벤질 알코올과 반응하는 것으로 나타났다. 또한, 결정학적 위상의 유무는 기하 최적, 멀리켄 전하, 자기 차폐 텐서 계산에서 유의한 차이를 갖는 것으로 나타났다. 따라서 클러스터를 바탕으

로 하는 양자 화학 계산에서 점토팜물과 유기물과의 반응에 대한 계산 시 점토팜물의 클러스터는 그 크기를 충분히 크게 하고 결정학적 위상을 고려하는 것이 보다 정확한 계산 결과를 도출할 수 있다.

캐올리나이트의 규산염 사면체 층과 벤질 알코올의 반응에 대해 보다 정확한 반응 특성을 알아보기 위해서는 캐올리나이트의 팔면체층, 깨진 가장자리 등과의 반응에 대해 살펴볼 필요가 있다. 본 논문에서는 현실적인 계산 시간을 고려하고 기존의 연구와의 비교가 가능한 규산염 사면체 층과 유기물의 흡착에 초점을 맞추었다. 팔면체층에 대해 세 개의 고리로 이루어진 클러스터와 벤질 알코올의 반응을 계산하여 본 결과, 사면체 층과는 기하 최적 결과가 전혀 다르게 나타나며, 더 강한 수소 결합을 하는 것으로 보인다. 본 연구의 캐올리나이트 규산염 사면체 표면과 벤질 알코올의 반응에 대해 기하 최적 계산 결과, 벤질 알코올은 규산염 사면체 표면에 알코올기 쪽으로 기울어진 형태로 결합하며, 자기 차폐 텐서, 멀리켄 전하 분석 결과들은 이 결합이 약한 수소 결합과 함께 벤젠 고리와 규산염 층 표면의 산소 원자들 간의 약한 정전기적 힘에 의해 안정성이 유지됨을 제시한다.

감사의 글

본 연구는 국가지정연구실사업(2007-000-20210)으로부터 재정적 지원을 받았다. 양자 화학 계산은 주로 서울대학교 전산원 슈퍼컴퓨터 2호기 및 3호기를 이용하였고, 이에 편의를 제공해주신 정상혁 씨에게 감사를 드린다. 일부 계산은 한국과학기술원 강정구 교수님 연구실의 altix3700을 이용하였고, 이에 편의를 제공해주신 이정우 씨에게 감사를 드린다.

참 고 문 헌

- Akyuz, S., Akyuz, T. and Davies, J.E.D. (2000) FT-IR and FT-Raman spectroscopic investigations of adsorption of 2,2'-biquinoline by smectite group clay minerals from Anatolia. *Vib. Spectrosc.*, 22, 11-17.
- Bajpai, A.K. and Vishwakarma, N. (2003) Adsorption of polyvinylalcohol onto Fuller's earth surfaces. *Colloid. Surface. A.*, 220, 117-130.
- Becke, A.D. (1993) A new mixing of Hartree-Fock

- and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 98, 1372-1377.
- Benco, L., Tunega, D., Hafner, J. and Lischka, H. (2001) Upper limit of the O-H center dot center dot center dot O hydrogen bond. Ab initio study of the kaolinite structure. *J. Phys. Chem. B*, 105, 10812-10817.
- Bernholc, J. (1999) Computational materials science: the era of applied quantum mechanics. *Phys. Today*, 30-35.
- Castro, E.A.S. and Martins, J.B.L. (2005) Theoretical study of kaolinite. *Int. J. Quantum Chem.*, 103, 550-556.
- Catalano, J.G. and Brown, G.E. (2005) Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 69, 2995-3005.
- Chatterjee, A., Ebina, T., Iwasaki, T. and Mizukami, F. (2003) Intermolecular reactivity study to scale adsorption property of para- and meta-substituted nitrobenzene over 2 : 1 dioctahedral smectite. *J. Chem. Phys.*, 118, 10212-10220.
- Ditchfield, R. (1974) Self-consistent perturbation theory of diamagnetism. *Mol. Phys.*, 27, 789-807.
- Esmer, K. (1998) Electrical conductivity of modified bentonites and FT-IR spectroscopic investigations of some aromatic molecules adsorbed by bentonites. *Mater. Lett.*, 34, 398-404.
- Ferreiro, E.A. and Bussetti, S.G. (2003) Partial specific adsorption of organic molecules in binary mixtures of adsorbents: 2,2'-bipyridine on kaolinite and hematite and 1,10-phenanthroline on montmorillonite and hydroxy-Al montmorillonite. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 262, 32-37.
- Foresman, J.B. and Frisch, A.E. (1996) Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 302p.
- Forland, G.M. (2001) Adsorption of benzyl alcohol onto alumina and kaolinite surfaces from a non-aqueous solution. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 242, 477-479.
- Forland, G.M., Borge, K.J., Hoiland, H. and Skauge, A. (1995) Adsorption of Short-Chain Alcohols from Decane Solutions onto Kaolinite. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 171, 261-269.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J.J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, O.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C. and Pople, J.A. (2004) Gaussian 03. Gaussian, Inc., Wallingford.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Zakrzewski, V.G., Montgomery, J.J.A., Stratmann, R.E., Burant, J.C., Dapprich, S., Millam, J.M., Daniels, A.D., Kudin, K.N., Strain, M.C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, S., Petersson, G.A., Ayala, P.Y., Cui, Q., Morokuma, K., Rega, N., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, A.D., Foresman, J.B., Cioslowski, J., Ortiz, J.V., Baboul, A.G., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R.L., Fox, O.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E.S. and Pople, J.A. (2002) Gaussian 98. Gaussian, Inc., Pittsburgh.
- Fukutome, H. (1981) Unrestricted Hartree-Fock Theory and Its Applications to Molecules and Chemical Reactions. *Int. J. Quantum Chem.*, 20, 955-1065.
- Gorb, L., Gu, J.D., Leszczynska, D. and Leszczynski, J. (2000) The interaction of nitrobenzene with the hydrate basal surface of montmorillonite: an ab initio study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 5007-5012.
- Gorb, L., Lutchyn, R., Zub, Y., Leszczynska, D. and Leszczynski, J. (2006) The origin of the interaction of 1,3,5-trinitrobenzene with siloxane surface of clay minerals. *J. Mol. Struct.-Theochem*, 766, 151-157.
- Goss, K.U. (1994) Adsorption of organic vapors on polar mineral surfaces and on a bulk water surface; development of an empirical predictive

- model. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 640-645.
- Grandinetti, P.J., Baltisberger, J.H., Farnan, I., Stebbins, J.F., Werner, U. and Pines, A. (1995) Solid-State ^{17}O Magic-Angle and Dynamic-Angle Spinning NMR Study of the SiO_2 Polymorph Coesite. *J. Phys. Chem.*, 99, 12341-12348.
- Guimaraes, J.L., Peralta-Zamora, P. and Wypych, F. (1998) Covalent grafting of phenylphosphonate groups onto the interlamellar aluminol surface of kaolinite. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 206, 281-287.
- Hammann, D.R., Schluter, M. and Chiang, C. (1979) Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43, 1494-1497.
- Hind, A.R., Bhargava, S.K. and McKinnon, A. (2001) At the solid/liquid interface: FTIR/ATR - the tool of choice. *Adv. Colloid. Interfac.*, 93, 91-114.
- Jaynes, W.F. and Boyd, S.A. (1991) Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 43-48.
- Jokic, A., Cutler, J.N., Ponomarenko, E., van der Kamp, G. and Anderson, D.W. (2003) Organic carbon and sulphur compounds in wetland soils: Insights on structure and transformation processes using K-edge XANES and NMR spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 67, 2585-2597.
- Knezovich, J. P., Harrison, F.L. and Wilhelm, R.G. (1987) The Bioavailability of Sediment-sorbed Organic Chemicals: A Review. *Water. Air. Soil. Poll.*, 32, 233-245.
- Kowalska, M., Guler, H. and Cocke, D.L. (1994) Interactions of clay minerals with organic pollutants. *Sci. Total Environ.*, 141, 223-240.
- Lee, B.H. and Lee, S.K. (in preparation) The effect of cluster size and lattice topology on quantum chemical calculations of the interaction between kaolinite siloxane surfaces and benzyl alcohol.
- Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G. (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37, 785-789.
- Lee, S.K. (2004) Structure of oxide glasses and melts at high temperature: quantum chemical calculation and solid state NMR. *J. Phys. Chem. B*, 108, 5889-5900.
- Lee, S.K., Musgrave, C.B., Zhao, P. and Stebbins, J.F. (2001) Topological disorder and reactivity of borosilicate glasses: quantum chemical calculations and ^{17}O and ^{11}B NMR. *J. Phys. Chem. B*, 105, 12583-12595.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2003) O atom sites in natural kaolinite and muscovite: O-17 MAS and ^{31}P MAS NMR study. *Am. Mineral.*, 88, 493-500.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2006) Disorder and the extent of polymerization in calcium silicate and aluminosilicate glasses: O-17 NMR results and quantum chemical molecular orbital calculations. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 70, 4275-4286.
- Lee, S.S., Nagy, K.L., Fenter, P. and Sturchio, N.C. (2005) In situ x-ray reflectivity study of the mica-fulvic acid interface. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 69, A491-A491.
- McQuarrie, D.A. and Simon, J.D. (1997) *Physical Chemistry: a molecular approach*, University Science Books, Sausalito, 1360p.
- Mehring, M. (1983) *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 342p.
- Meister, J. and Schwarz, W.H.E. (1994) Principal Components of Ionicity. *J. Phys. Chem.*, 98, 8245-8252.
- Michalkova, A., Gorb, L., Ilchenko, M., Zhikol, O.A., Shishkin, O.V. and Leszczynski, J. (2004) Adsorption of sarin and soman on dickite: An ab initio ONIOM study. *J. Phys. Chem. B*, 108, 1918-1930.
- Michalkova, A., Martinez, J., Zhikol, O.A., Gorb, L., Shishkin, O.V., Leszczynska, D. and Leszczynski, J. (2006) Theoretical study of adsorption of Sarin and Soman on tetrahedral edge clay mineral fragments. *J. Phys. Chem. B*, 110, 21175-21183.
- Michalkova, A., Szymczak, I.J. and Leszczynski, J. (2005) Adsorption of 2,4-dinitrotoluene on dickite: The role of H-bonding. *Struct. Chem.*, 16, 325-337.
- Michalkova, A., Tunega, D. and Nagy, L.T. (2002) Theoretical study of interactions of dickite and kaolinite with small organic molecules. *J. Mol. Struct.-Theochem*, 581, 37-49.
- Mikusinska-Planner, A. (1992) Structure of Liquid Benzyl Alcohol at 293 K. *Acta Crystallogr. B*, 48, 37-41.
- Morrissey, F.A. and Grismer, M.E. (1999) Kinetics of volatile organic compound sorption/desorption on clay minerals. *J. Contam. Hydrol.*, 36, 291-312.
- Mulliken, R.S. (1955) Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions I. *J. Chem. Phys.*, 23, 1833-1840.
- Murgich, J. and Rodriguez M.I. (1998) Interatomic Interactions in the Adsorption of Asphaltenes and Resins on Kaolinite Calculated by Molecular Dynamics. *Energ. Fuel.*, 12, 339-343.
- Novotny, V. (1987) Applications of Nonaqueous

- Colloids. Colloid. Surface A, 24, 361-375.
- Oday, P.A., Brown, G.E. and Parks, G.A. (1994) X-ray absorption spectroscopy of cobalt (II) multi-nuclear surface complexes and surface precipitates on kaolinite. *J. Colloid Interf. Sci.*, 165, 269-289.
- Ogawa, M. and Kuroda, K. (1995) Photofunctions of Intercalation Compounds. *Chem. Rev.*, 95, 399-438.
- Park, C., Fenter, P.A., Sturchio, N.C. and Regalbuto, J.R. (2005) Probing outer-sphere adsorption of aqueous metal complexes at the oxide-water interface with resonant anomalous X-ray reflectivity. *Phys. Rev. Lett.*, 94, 076104.
- Pelmenschikov, A. and Leszczynski, J. (1999) Adsorption of 1,3,5-trinitrobenzene on the siloxane sites of clay minerals: Ab initio calculations of molecular models. *J. Phys. Chem. B*, 103, 6886-6890.
- Pennell, K.D., Rhue, R.D., Rao, P.S.C. and Johnston, C.T. (1992) Vapor-Phase Sorption of p-Xylene and Water on Soils and Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 756-763.
- Rytwo, G., Nir, S. and Margulies, L. (1995) Interactions of monovalent organic cations with montmorillonite - adsorption studies and model calculations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, 554-564.
- Sauer, J., Ugliengo, P., Garrone, E. and Saunders, V.R. (1994) Theoretical Study of van der Waals Complexes at Surface Sites in Comparison with the Experiment. *Chem. Rev.*, 94, 2095-2160.
- Simpson, A.J., Simpson, M.J., Kingery, W.L., Lefebvre, B.A., Moser, A., Williams, A.J., Kvasha, M. and Kelleher, B.P. (2006) The application of H-1 high-resolution magic-angle spinning NMR for the study of clay-organic associations in natural and synthetic complexes. *Langmuir*, 22, 4498-4503.
- Svensson, M., Humbel, S., Froese, R.D.J., Matsubara, T., Sieber, S. and Morokuma, K. (1996) ONIOM: A Multilayered Integrated MO + MM Method for Geometry Optimizations and Single Point Energy Predictions. A Test for Diels-Alder Reactions and Pt(P(t-Bu)₃)₂ + H₂ Oxidative Addition. *J. Phys. Chem.*, 100, 19357-19363.
- Teppen, B.J., Yu, C.H., Newton, S.Q., Miller, D.M. and Schafer, L. (2002) Quantum molecular dynamics simulations regarding the dechlorination of trichloro ethene in the interlayer space of the 2 : 1 clay mineral nontronite. *J. Phys. Chem. A*, 106, 5498-5503.
- Tossel, J.D. (2001). Calculating the NMR Properties of Minerals, Glasses, and Aqueous Species. In: Cygan, R.T. and Kubicki, J.D. (eds.), *Molecular Modeling Theory: Applications in the Geosciences, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 42, Mineral. Soc. America, 437-458.
- Tunega, D., Haberhauer, G., Gerzabek, M.H. and Lischka, H. (2002) Theoretical study of adsorption sites on the (001) surfaces of 1 : 1 clay minerals. *Langmuir*, 18, 139-147.
- Tunney, J.J. and Detellier, C. (1996) Aluminosilicate Nanocomposite Materials. Poly(ethylene glycol)-Kaolinite Intercalates. *Chem. Mater.*, 8, 927-935.
- Ukrainczyk, L. and Smith, K.A. (1996) Solid state N-15 NMR study of pyridine adsorption on clay minerals *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3167-3176.
- van Duin, A.C.T. and Larter, S.R. (2001) Molecular dynamics investigation into the adsorption of organic compounds on kaolinite surfaces. *Org. Geochem.*, 32, 143-150.
- Wolinski, K., Hinton, J.F. and Pulay, P. (1990) Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8251-8260.
- Wyckoff, R.W.G. (1968) *Crystal Structures*, Interscience Publishers. New York, 457p.
- Xu, S.H. and Boyd, S.A. (1995) Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates. *Langmuir*, 11, 2508-2514.
- Yariv, S. (1996) Thermo-IR-spectroscopy analysis of the interactions between organic pollutants and clay minerals. *Thermochim. Acta*, 274, 1-35.
- Yoon, T.H., Johnson, S.B., Musgrave, C.B. and Brown, G.E. (2004) Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: I. ATR-FTIR spectroscopic and quantum chemical study of oxalate adsorbed at boehmite/water and corundum/water interfaces. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 68, 4505-4518.
- Yu, C.H., Newton, S.Q., Norman, M.A., Schafer, L. and Miller, D.M. (2003) Molecular dynamics simulations of adsorption of organic compounds at the clay mineral/aqueous solution interface. *Struct. Chem.*, 14, 175-185.
- Zhanpeisov, N.U., Adams, J.W., Larson, S.L., Weiss, C.A., Zhanpeisova, B.Z., Leszczynska, D. and Leszczynski, J. (1999) Cluster quantum chemical study of triaminotoluene interaction with a model clay surface. *Struct. Chem.*, 10, 285-294.

2007년 12월 3일 원고접수, 2007년 12월 18일 게재승인.