

## 토도로카이트 내 $Mg^{2+}$ 배위구조에 대한 고전분자동역학 연구

### A Classical Molecular Dynamics Study of the $Mg^{2+}$ Coordination in Todorokite

김주혁(Juhyeok Kim) · 이진용(Jin-Yong Lee) · 권기덕(Kideok D. Kwon)\*

강원대학교 자연과학대학 지질학과  
(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea)

**요약** : 토도로카이트(todorokite)는  $3 \times 3$  망간 팔면체로 이루어진 상대적으로 큰 나노공극(nanopore)을 가지는 터널구조의 산화망간광물로 나노공극에 다양한 양이온 함유가 가능하기 때문에 급속이온 거동에 큰 역할을 할 수 있다. 주로 결정도가 낮고 다른 산화망간광물들과 함께 집합체로 발견되어 나노공극 내부 양이온의 배위(coordination)구조는 실험만으로 여전히 규명하기 매우 어렵다. 이번 논문에서는 고전분자동역학(classical molecular dynamics, MD) 시뮬레이션을 이용하여 토도로카이트 터널에 함유된  $Mg^{2+}$  이온의 배위구조에 대한 연구결과를 처음으로 소개한다. 기존 실험에서는 토도로카이트 내부에 함유된  $Mg^{2+}$ 가 공극의 중앙에 우세하게 자리한다고 알려져 있다. MD 시뮬레이션 결과,  $Mg^{2+}$  이온의 약 60 %가 나노공극의 중앙에 위치하지만, 약 40 %의  $Mg^{2+}$ 는 광물의 표면에 해당하는 공극의 코너에 위치하였다. 공극 중앙의  $Mg^{2+}$ 는 수용액에서처럼 물 분자와 6배위수를 보였다. 공극 코너의  $Mg^{2+}$  역시 6배위수를 보였는데, 물 분자 이외에도 망간 팔면체 표면 산소와 배위를 보였다.  $Mg^{2+}$  이온의 동적 거동을 파악하기 위해 계산한 평균 제곱 변위(mean squared displacement) 결과에서는, 수용액 벌크(bulk) 상태에서 갖는 물 분자와 양이온의 동적 성질이 토도로카이트 1D 나노공극에서는 유지되지 못하고 잃어버리는 것을 확인할 수 있었다.

**주요어** : 토도로카이트, 나노공극, 고전분자동역학 시뮬레이션, 마그네슘

**ABSTRACT** : Todorokite, a tunnel-structured manganese oxide, can contain cations within the relatively large nanopores created by the  $3 \times 3$  Mn octahedra. Because todorokite is poorly crystalline and found as aggregates mixed with other phases of Mn oxides in nature, the coordination structure of cations in the nanopores is challenging to fully characterize in experiment. In the current article, we report the atomistic coordination structures of  $Mg^{2+}$  ions in todorokite tunnel nanopores using the classical molecular dynamics (MD) simulations. In experiment,  $Mg^{2+}$  is known to occupy the center of the nanopores. In our MD simulations, 60 % of  $Mg^{2+}$  ions were located at the center of the nanopores; 40 % of the ions were found at the corners. All  $Mg^{2+}$  located at the center formed the six-fold coordination with water molecules, just as the ion in bulk aqueous solution.  $Mg^{2+}$  ions at the corners also formed the six-fold coordination with not only water molecules but also Mn octahedral surface oxygens. The mean squared displacements were calculated to examine the dynamic features of  $Mg^{2+}$  ions in the one-dimensional (1D) nanopores. Our MD simulations indicate that the dynamic features of water molecules and the

\*Corresponding author: +82-33-250-8553, E-mail: kkwon@kangwon.ac.kr

cations observed in bulk aqueous solution are lost in the 1D nanopores of todorokite.

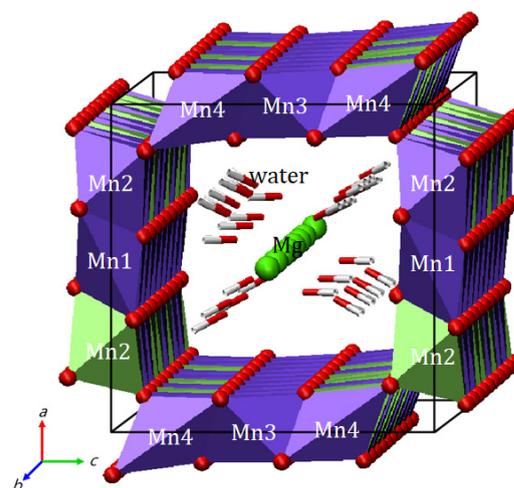
**Key words** : Todorokite, nanopores, classical molecular dynamics simulations, magnesium

## 서 론

자연상에서 산화망간광물(manganese oxide minerals)은 주로 나노 단위로 산출되며 상대적으로 표면적이 크고 금속이온에 대한 높은 양이온 교환 능력(cation exchange capacity)을 보이기 때문에 중금속 또는 미량금속의 지화학적 순환에 매우 중요한 역할을 한다(Goldberg, 1954; Manceau *et al.*, 2007; Toner *et al.*, 2006). 심해에는 망간단괴의 형태로 태평양의 10~30 %를 덮고 있을 정도로 많은 양이 분포하며 중요한 금속 자원으로 평가된다(Burns and Burns, 1977; Burns and Burns, 1978; Burns *et al.*, 1985; Menard and Shipke, 1958). 토양이나 퇴적물에는 극미립입자로 피복되어 오염된 토양이나 지하수로부터 중금속을 고정시키는 역할을 한다(Lind and Hem, 1993; Outram *et al.*, 2018; Tani *et al.*, 2004; Whitney, 1975).

토도로카이트(todorokite)는 터널구조를 가지는 산화망간광물로 3개의 망간 팔면체가 능(edge)을 공유함으로써 기둥을 형성하며, 그 기둥들이 우각(corner)을 공유하여 3 × 3의 상대적으로 큰 나노공극(nanopore)을 형성한다(Fig. 1). 토도로카이트는 주로 Mn(IV)으로 구성되어 있으나, 일부는 Mn(III)로 치환되며 영구적인 구조 전하가 발생한다. Mn(III)로부터 발생하는 전하적인 불균형은 나노공극 내부에 양이온을 함유함으로써 상쇄될 수 있다. 토도로카이트는 약 7 Å 크기의 나노공극을 가지고 있기 때문에 Cs<sup>+</sup>와 같은 큰 이온반경을 가지는 양이온도 함유가 가능하다(Burns and Burns, 1977; Dyer *et al.*, 2000; Feng *et al.*, 1995; Ostwald, 1986). 금속원소의 순환에서 토도로카이트의 역할을 이해하거나, 흡착제나 촉매제 등 다른 용도로 활용하기 위해서는 토도로카이트 나노공극에 포획된 양이온의 결합 구조에 대한 정확한 지식이 필요하다.

자연에서 산출되는 토도로카이트는 결정도가 매우 낮고 나노입자 크기로 산출되며 터널 혹은 층간에 불순물을 포함한 다른 산화망간광물들과 혼재되어 산출되기 때문에 토도로카이트의 결정구조를 정확하게 규명하기 어렵다(Post and Bish, 1988;



**Fig. 1.** Mg-todorokite crystal structure (Post *et al.*, 2003). The nanopore size is approximately 7 Å × 7 Å. Red = O; White = H; Purple = Mn(IV); Green = Mn(III); Green ball = Mg<sup>2+</sup>.

Post *et al.*, 2003; Shen *et al.*, 1993). 순수한 토도로카이트를 얻기 위해서 많은 합성법들이 개발되었고 가장 먼저 McKenzie (1971)에 의해 토도로카이트가 합성되었다. 주로 층상구조의 산화망간광물인 버네사이트(birnessite)를 합성한 후 이온 교환, 열수변질 과정을 이용하여 토도로카이트를 얻는다(Bodei *et al.*, 2007; Cui *et al.*, 2010; Feng *et al.*, 2004; Golden *et al.*, 1986; Luo *et al.*, 1999; Shen *et al.*, 1994). 합성으로 얻은 토도로카이트는 자연상의 광물보다 균질한 화학식과 구조를 가지며 시료 준비의 용이성 때문에 토도로카이트의 특성 규명 연구에 사용되고 있다. 특히 중금속이나 방사성 핵종을 흡착시켜 오염을 방지하려는 목적으로 광물학, 화학, 환경학 분야에서 많은 연구가 수행되고 있다(Chitrakar *et al.*, 2014; Dyer *et al.*, 2000; Friedrich *et al.*, 2011; Gao *et al.*, 2015; Tian *et al.*, 2000; Webb *et al.*, 2006). 이외에도 재료과학 분야에서 토도로카이트에 함유된 전략금속을 추출하거나 리튬 배터리로 활용하려는 등 많은 연구들이 진행되고 있다(Byles *et al.*, 2015; Duncan *et al.*, 1998; Julien and Mauger, 2017).

## 연구방법

현재 토도로카이트의 이온교환, 흡착, 산화촉매제, 전기전도성에 대한 실험연구가 활발히 진행되고 있지만, 나노공극 내부의 금속이온 배위(coordination)에 대한 분자수준의 구조 연구는 드물다 (Gutzmer and Beukes, 2000; McKeown and Post, 2001; Yu *et al.*, 2017). 토도로카이트를 중금속 혹은 방사성 핵종 처리에 사용하기 위해서는 터널 내부에 존재하는 양이온의 수화 상태와 거동에 대한 정확한 지식이 필요하다. 그러나 층상구조의 산화망간광물인 버네사이트에 비해 토도로카이트의 양이온 흡착 메커니즘에 대한 연구는 상대적으로 부족한 실정이다(Atkins *et al.*, 2016).

계산광물학(computational mineralogy)은 광물에 대한 컴퓨터 실험연구로서 결정도가 낮고 입자 크기가 매우 작은 광물의 미시적 결정구조, 물리화학적 특성과 열역학적 특성을 연구하는데 적합하다. 이번 논문에서는 분자역학(molecular mechanics) 방법 중 하나인 고전분자동력학(classical molecular dynamics, MD) 시뮬레이션을 이용하여 토도로카이트 결정내부의 Mg<sup>2+</sup> 이온의 배위구조를 규명한 연구결과를 보고한다. MD 시뮬레이션은, 원자들 사이의 상호작용을 묘사하는 포텐셜 에너지 또는 힘 장(force field)을 기반으로, 뉴턴 운동방정식을 풀어서 시간 단계(time step, 주로 10<sup>-15</sup> sec)마다 광물을 구성하고 있는 이온의 위치와 속도의 궤적(trajectory)을 얻어 이를 통계 분석하여 물질의 성질을 얻는다(González, 2011). MD 시뮬레이션에서는 온도와 압력과 같은 환경조건 그리고 광물의 결정구조와 화학조성을 각각 독립적으로 분리하여 조절이 가능하다.

이번 원자수준의 연구는 토도로카이트 내부 나노공극에서 양이온이 가지는 배위구조와 이에 영향을 미치는 요소에 대한 선행연구로, Mg-토도로카이트 MD 시뮬레이션을 수행하였다. 특히, 원자 간 상호작용을 묘사하기 위해 최근 우리 연구실에서 개발한 산화망간광물 힘 장(Newton and Kwon, 2018)을 사용하여 토도로카이트 결정구조 내 Mg<sup>2+</sup>의 위치를 연구하였다. 이 논문에서는 먼저 물과 양이온의 성질을 재현할 수 있는지 확인하기 위해 MD 시뮬레이션으로 계산한 벌크(bulk) 상태의 물의 밀도, 확산계수와 수용액 상태의 Mg<sup>2+</sup> 이온의 배위구조를 분석하여 기존 실험결과와 비교하였다. 다음으로 토도로카이트의 격자상수, 원자간 거리를 계산하여 실험결과와 비교하고, 나노공극에서 Mg<sup>2+</sup>의 배위구조를 비교 분석하였다.

## 원자간 포텐셜(interatomic potentials)

힘 장(force field)은 경험적으로 얻기 때문에 계산결과는 힘 장에 크게 의존한다. 이번 연구에 사용된 힘 장(Newton and Kwon, 2018)은 CLAYFF (Cygan *et al.*, 2004)를 기반으로 개발한 것으로 원자 사이의 상호작용을 비결합 상호작용(nonbonded interaction;  $E_{Coul}$ ,  $E_{VDW}$ )으로 묘사하여 다양한 광물에 범용으로 적용할 수 있는 장점이 있다. 단, 물 분자(H-O-H)와 수산기(O-H)에는 결합 상호작용(bonded interaction;  $E_{bond\ stretch}$ ,  $E_{angle\ bend}$ )을 적용한다. 주어진 시스템의 전체 에너지( $E_{total}$ )는 식 (1)로 표현한다.

$$E_{total} = E_{Coul} + E_{VDW} + E_{bond\ stretch} + E_{angle\ bend} \quad (1)$$

$E_{Coul}$ 는 장거리 정전기적 상호작용(long-range electrostatic interaction; 식 2)으로,  $e$ 는 기본 전하,  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 유전율( $8.85419 \times 10^{-12}$  F/m<sup>2</sup>),  $q_i$ 와  $q_j$ 는  $i$ 와  $j$  원자의 부분전하를,  $r_{ij}$ 는 두 원자 사이의 거리를 나타낸다.

$$E_{Coul} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

$E_{VDW}$ 는 두 원자 사이의 인력과 짧은 범위에 있는 원자의 반발력으로(식 3) Lennard-Jones (L-J) 포텐셜을 사용하여 나타내며,  $R_{0,ij}$ 는  $i$ 와  $j$  원자의 충돌거리,  $D_{0,ij}$ 는 포텐셜 우물(potential well)의 깊이에 해당한다.  $E_{Coul}$ 와  $E_{VDW}$ 에는 분자 내부의 상호작용이 포함되지 않는다.

$$E_{VDW} = \sum_{i \neq j} D_{0,ij} \left[ \left( \frac{R_{0,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_{0,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

$E_{bond\ stretch}$ 와  $E_{angle\ bend}$ 는 결합된 원자 사이의 상호작용을 묘사하는 함수(식 4, 5)로 조화(harmonic) 함수로 표현한다.  $r_0$ 와  $\theta_0$ 는 각각 평형상태에서의 결합길이와 결합각을 나타내며,  $k_1$ 과  $k_2$ 는 힘의 상수이다.

$$E_{bond\ stretch} = \sum_{i \neq j} k_1 (r_{ij} - r_0)^2 \quad (4)$$

$$E_{angle\ bend} = \sum_{i \neq j \neq k} k_2 (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (5)$$

### 광물 모델 구조

계산에 사용된 구조는 Post *et al.* (2003)의 토도로카이트 구조를 참고하였으며, 초기의 격자상수는  $a = 9.77 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.85 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.56 \text{ \AA}$ ,  $a = \gamma = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 94.5^\circ$ 이다. 터널 내 양이온의 거동을 연구하기 위해  $1 \times 10 \times 1$  supercell을 생성하여, 28.5 Å의 길이를 가지는 긴 터널 구조를 만들었다. Post and Bish (1988)는  $Mg^{2+}$ 가 터널을 구성하는 Mn2와 Mn4 위치(Fig. 1)를 치환하고 있을 가능성이 높다고 하였다. 하지만 McKeown and Post (2001)는  $Mg^{2+}$ 는 터널 내부에 위치하고 Mn(III)가 팔면체 층을 치환한다고 보고하였으며, Post *et al.* (2003)은 Mn2와 Mn4 위치에 Mn(III)를 치환하였을 때 망간의 평균 전하량이 +3.73으로 McKeown and Post (2001)의 결과와 일치하다고 보고하였다. 이번 MD 시뮬레이션에서는 토도로카이트의 Mn2와 Mn4 위치에 Mn(III)를 무작위로 치환하여 망간의 평균 전하량을 +3.73으로 맞추었고(Fig. 1), 나노공극 내부에  $Mg^{2+}$ 를 함유하여 전하의 균형을 맞추었다. 광물 모델은  $Mg_8^{2+}(Mn_{44}^{4+}, Mn_{16}^{3+})O_{120} \cdot 32H_2O$ 의 화학식을 가진다. 전하가 한쪽으로 크게 치우쳐지는 것을 방지하기 위해 망간 팔면체를 구성하는 하나의 O가 3개의  $Mn^{3+}$ 와 접하지 않도록 제한을 두었다. 계산 전 양이온은 터널 중앙에 무작위로 배치하였다.

### 시뮬레이션 방법

고전분자동역학 시뮬레이션은 LAMMPS 프로그램(Plimpton, 1995)을 사용하여 수행하였다. 구조의 경계부분은 주기적 경계 조건(periodic boundary condition)을 사용하여 단위포(unit cell)를 모든 방향으로 반복시켜 광물의 벌크 상태를 묘사하였다. 모든 시뮬레이션은 conjugate gradient 알고리즘을 사용하여 구조최적화를 수행한 후 진행하였다. 시뮬레이션의 시간 단계는 0.5 fs ( $10^{-15}$  sec)로 설정하였고, 먼저 100 ps ( $10^{-12}$  sec) 동안  $T = 10 \text{ K}$ ,  $P = 0.1 \text{ atm}$ 에서  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ 으로 온도와

압력을 서서히 증가시켰으며, 원자의 수와 압력, 온도가 일정한 NPT 앙상블(isobaric-isothermal ensemble)에서  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ 으로 고정하여 100 ps 동안 평형에 도달하였다. 이후 1.0 ns ( $10^{-9}$  sec) 동안 분석을 위한 추가적인 계산을 하여 총 2,000,000단계의 자료를 얻었고, 0.05 ps 간격으로 자료를 수집하여 최종적으로 20,000단계의 원자 위치와 속도 자료를 분석하였다. 온도와 압력은 Nosé-Hoover 온도조절기(thermostat)를 사용하였다(Nosé, 1991). 원자간 포텐셜을 중복으로 계산하지 않기 위해 원자모델의 가장 짧은 길이의 1/2인 4.8 Å의 cutoff 반경을 사용하였다. 장거리 정전기적 상호작용과 L-J 포텐셜에 대한 Ewald summation(Ewald, 1921)의 정확도는 0.0001 kcal/mol으로 설정하였다. L-J 포텐셜을 계산하기 위해 서로 다른 종류의 원자 사이의 충돌거리  $R_{0,ij}$ 와 포텐셜 우물의 깊이  $D_{0,ij}$ 는 Lorentz-Berthelot combination rule을 사용하여 얻었으며(Halgren, 1992),  $R_{0,ij}$ 는 산술평균( $R_{0,ij} = \frac{1}{2}(R_{0,i} + R_{0,j})$ )을 사용하고  $D_{0,ij}$ 는 기하평균( $D_{0,ij} = \sqrt{D_{0,i}D_{0,j}}$ )을 사용하였다. 시스템의 초기 속도는 Gaussian 분포를 사용하여 할당하였다. 물 분자의 결합길기와 결합각은 SHAKE 알고리즘을 사용하여 매 단계마다 평형 값을 유지도록 하였다(Ryckaert *et al.*, 1977). MD 시뮬레이션을 수행하기 위한 적분법으로 velocity-Verlet 알고리즘을 사용하였다(Verlet, 1967).

### 확산계수(diffusion coefficients)

토도로카이트 터널과 수용액에서 양이온의 확산을 비교하기 위해 평균 제곱 변위(mean squared displacement, MSD)를 계산하여 확산계수를 결정하였다. 미시적 관점에서의 확산계수( $D$ )는 입자의 이동에 대한 자체 상관 함수(autocorrelation function)와 관련이 있으며(Müller-Plathe, 1994), 다음과 같이 나타낼 수 있다(식 6):

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \left\langle \left[ \sum_i v_i(0) \right] \left[ \sum_i v_i(t) \right] \right\rangle dt \quad (6)$$

$v_i$ 는 원자  $i$ 의 속도이며  $\langle \rangle$ 는 평균값을 의미한다. 만약 확산종의 농도가 낮고 입자들이 상대적으로 짧은 거리에서 상호작용을 한다면, 상대적으로 멀

리 떨어진 다른 입자들 사이의 상호작용은 매우 약하므로  $\langle v_i(t)v_j(0) \rangle = 0$ 이라고 가정할 수 있다. 따라서 같은 입자끼리의 상호작용만 고려해도 되기 때문에 식 (6)은 다음과 같이 정리할 수 있다(식 7):

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle v_i(t)v_i(0) \rangle dt \quad (7)$$

만약 충분히 긴 시간이 주어지면 식 (7)은 아인슈타인 방정식(Einstein equation)과 동일해지며 다음과 같이 나타낼 수 있다(Allen and Tildesley, 1989)(식 8):

$$6Dt = \langle |R_i(t) - R_i(0)|^2 \rangle \quad (8)$$

식 (8)에서 오른쪽 항은 MSD와 동일하며  $R_i$ 는 원자  $i$ 의 위치 벡터를 의미한다. 따라서 시간에 따른 MSD의 기울기를 6으로 나누어주면 원하는 확산종의 확산계수를 구할 수 있다.

아인슈타인 방정식은 단일 입자의 움직임이 무작위하다고 가정한다. 즉, 현재의 움직임은 이전 시간의 움직임과 상관관계가 없으며, 입자들이 시간에 관계없이 움직이려면 충분히 큰 시간 스케일이 필요하다. 짧은 시간 스케일에서의 입자의 움직임은 시간과 관계되어 다른 힘의 법칙을 따르기 때문에 확산계수를 정의할 수 없다(Müller-Plathe, 1994). 긴 시간이 주어졌을 때, MSD는 시간과 비례하며 선형관계를 가지게 된다. 따라서 MSD와 시간이 선형관계를 이루는 구간을 분석하여 확산계수를 구한다.

방사 방향 분포 함수(radial distribution function, RDF)

방사 방향 분포 함수는 어떠한 입자 주변에 다른 입자들이 발견될 확률을 나타내는 함수로 주로 원자 간의 상관관계를 연구할 때 유용하게 사용된다. 이번 연구에서는 물과 양이온의 상관관계를 연구하기 위해 사용하였다(Chandler, 1987). RDF( $g(r)$ )는 전체 밀도에 대한 껍질에 존재하는 입자의 밀도 비로 나타낼 수 있으며 그 식은 다음과 같다(식 9):

$$g(r) = \frac{\langle \rho(r) \rangle}{\rho} \quad (9)$$

$\rho$ 는 전체 개수밀도(total number density),  $\langle \rho(r) \rangle$ 는  $r$  만큼의 거리에 존재하는 입자들의 평균 국소 개수밀도(average local number density)를 나타낸다.  $\langle \rho(r) \rangle$ 를 풀어서 정리하면 다음과 같다(식 10):

$$\langle \rho(r) \rangle = \frac{1}{4\pi r^2 dr} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \delta(r-r_{ij}) \right\rangle \quad (10)$$

오른쪽 항의 분모는 원자  $i$ 로부터  $r$ 의 반지름을 갖는 구의 껍질의 부피이다. 분자는 Dirac delta function으로 원자  $i$ 에서부터  $r$ 만큼의 거리를 가지는 원자  $j$ 만 측정되며, 그 이외의 거리에 존재하는 원자는 포함되지 않는다. 즉, Dirac delta function을 사용함으로써 구의 껍질에 존재하는 원자들만 측정되며, 이를 구의 껍질의 부피로 나누어 평균 국소 개수밀도를 계산한다. 따라서 RDF는 식 (11)로 다시 표현된다.

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 dr \rho} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \delta(r-r_{ij}) \right\rangle \quad (11)$$

오른쪽 항의 분자는 구의 껍질에 존재하는 원자의 개수를 의미하기 때문에, 이를 통해 배위수(coordination number, CN) 또한 얻을 수 있다. 이번 연구에서는 20,000단계의 자료로부터 위의 식을 사용하여 얻은 RDF와 배위수 값을 평균 내어 사용하였다. 앞의 모든 분석은 LAMMPS (Plimpton, 1995)와 visual molecular dynamics (Humphrey *et al.*, 1996)에 내장된 코드를 사용하였다.

## 결과 및 토의

### 수용액 상태의 Mg<sup>2+</sup> 배위구조

토도로카이트의 터널 내부에 존재하는 양이온은 수화된 상태로 존재한다고 알려져 있기 때문에 이번 연구에 사용된 힘 장이 양이온과 물과의 상호작용을 잘 재현할 수 있는지 확인하였다. 양이온이 물과 충분히 상호작용을 할 수 있도록 한 변의 길이가 30 Å인 정육면체 박스 안에 901개의 물 분자를 채워 밀도를 0.998 g/cm<sup>3</sup>으로 맞춰 수용액 시뮬레이션을 수행하였다. 물 분자는 1개의 산소 주

변으로 2개의 수소가 비대칭적으로 결합하여 전하가 양극으로 분리되어 있는 극성 분자(polar molecule)이다. 이러한 물 분자의 편극(polarization)은 분자 사이의 결합에 영향을 미치기 때문에 편극으로부터 발생하는 자체 에너지(self-energy)를 고려해줄 필요가 있다. MD 시뮬레이션으로 물의 특성을 재현하기 위해 많은 물 포텐셜이 개발되었다(Berendsen *et al.*, 1981; Berendsen *et al.*, 1987; Bernal and Fowler, 1933; Jorgensen *et al.*, 1983). 이 중 SPC/E (extended simple point charge) 물 포텐셜(Berendsen *et al.*, 1987)은 물 분자의 3개 원자에 해당하는 3개의 작용점으로 물 분자를 묘사하는 3-site 물 포텐셜 중 SPC (simple point charge) 물 포텐셜(Berendsen *et al.*, 1981)의 확장 버전으로 물 분자의 편극으로부터 발생하는 자체 에너지에 대한 보정을 추가한 포텐셜이다. SPC/E 물 포텐셜은 비교적 계산 비용이 적고 물의 구조와 동력학적인 특성을 잘 재현한다고 보고되며, 이번 연구에서 물 분자간의 상호작용을 묘사하기 위한 물 포텐셜로 사용하였다.

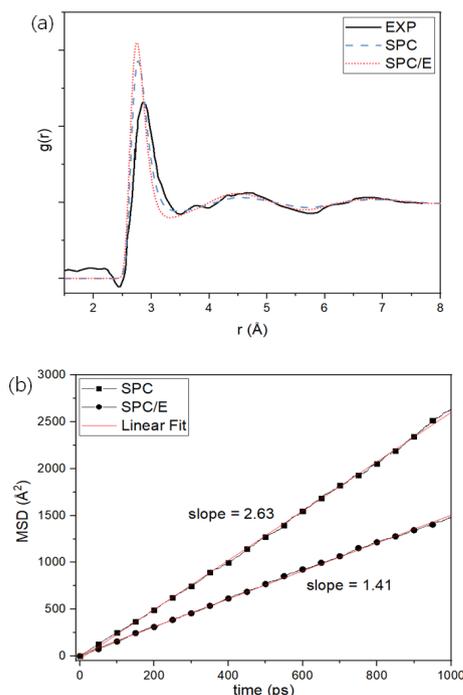
먼저 SPC와 SPC/E 물 포텐셜을 사용하여 어떤 포텐셜이 수용액 상태를 잘 재현하는지 테스트하였다. SPC와 SPC/E 물 포텐셜을 분석하여 얻은 물의 밀도는 각각 0.976, 0.998 g/cm<sup>3</sup>로 SPC/E 물 포텐셜이 298 K에서 실험으로 얻은 물의 밀도인 0.997 g/cm<sup>3</sup>에 더 근접하였다(Riddick *et al.*, 1986). 물 분자들이 이루는 구조를 분석하기 위해 RDF를 계산하였으며(Fig. 2a), g(r)의 피크에 해당하는 r값은 가장 높은 확률을 가지는 양이온과 물 분자 사이의 거리는 의미하기 때문에 첫 번째 피크에서 g(r)의 최댓값에 해당하는 r값을 양이온과 물 분자 사이의 거리로 판단하였다. SPC 물 포텐셜의 물 분자 사이의 거리는 2.78 Å, SPC/E 물 포텐셜은 2.75 Å으로 두 결과가 매우 일치하였으며, 기존 실험에서 밝힌 물 분자 사이의 거리는 약 2.87 Å이므로 MD 시뮬레이션에 사용된 두 개의 물 포텐셜 모두 기존 연구 결과를 잘 재현하였다(Soper and Phillips, 1986). 두 번째 피크와 세 번째 피크 역시 기존 결과와 매우 동일한 위치에서 발생하였고 물 분자의 구조는 SPC와 SPC/E 물 포텐셜이 모두 잘 재현하는 것을 확인하였다.

물 분자의 움직임을 얼마나 잘 재현하는지 비교하기 위해 시간에 따른 원자의 위치변화에 대한 정보를 나타내는 MSD를 분석하였고, 두 포텐셜 모두 시간과 선형관계를 가지는 것을 확인하였다(Fig.

**Table 1.** Calculated water diffusion coefficients (*D*) of bulk water

	<i>D</i> (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s)	
	SPC model	SPC/E model
This study	4.39	2.36
Mark and Nilsson (2001)	4.2	2.7
van der Spoel <i>et al.</i> (1998)	3.6~4.2	2.4~2.76
Svishchev and Kusalik (1994)	-	2.15~2.24

Experimental values = 2.30~2.32 × 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s (Harris and Woolf, 1980; Holz *et al.*, 2000; Mills, 1973).



**Fig. 2.** (a) Radial distribution function (RDF) and (b) mean squared displacement (MSD) of H<sub>2</sub>O molecules obtained with EXP, the SPC and SPC/E pair potential.

2b). 두 포텐셜의 결과를 선형근사(linear fitting)하여 기울기를 계산한 결과, SPC 물 포텐셜은 약 2.63 그리고 SPC/E 물 포텐셜은 약 1.41로 SPC 물 포텐셜이 SPC/E 물 포텐셜보다 시간의 따른 원자의 위치변화를 더 크게 묘사하는 것을 확인했다. 선형근사의 기울기로부터 얻은 SPC 물 포텐셜의 확산계수는 4.39 × 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s로, 기존 MD 시뮬레이션 연구에서 얻은 SPC 물 포텐셜의 확산계수인 3.6~4.2

$\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (Mark and Nillsson, 2001; van der Spoel *et al.*, 1998)와 일치한다(Table 1). SPC/E 포텐셜의 물 확산계수 결과는  $2.36 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 이며, 역시 기존의 연구에서 얻은 확산계수인  $2.15\sim 2.76 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (Mark and Nillsson, 2001; van der Spoel *et al.*, 1998; Svishchev and Kusalik, 1994)와 일치하는 결과이다. 실험적으로 얻어진 물의 확산계수는 약  $2.30\sim 2.32 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 보고되었으며(Harris and Woolf, 1980; Holz *et al.*, 2000; Mills, 1973), SPC/E 물 포텐셜이 SPC 물 포텐셜보다 실험 결과에 더 근접하였다. 따라서 물 분자의 편극을 고려하는 SPC/E 포텐셜이 SPC 포텐셜보다 물의 특성을 잘 재현하는 것으로 판단된다.

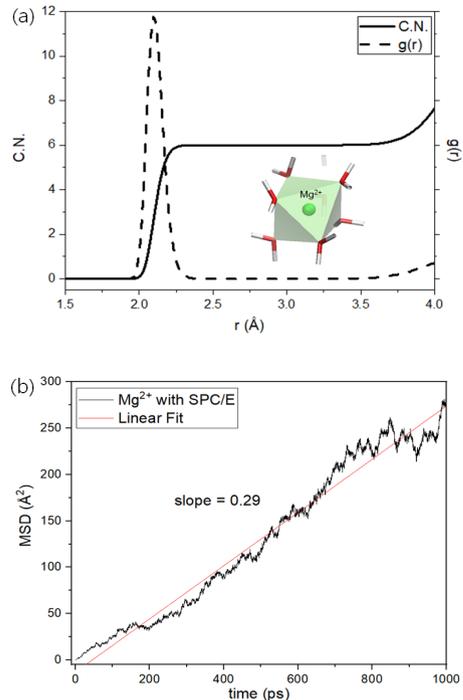
다음으로 1M의 MgCl<sub>2</sub> 수용액 시뮬레이션을 수행하여 Mg<sup>2+</sup>와 물 분자 사이의 상관관계를 기존의 실험결과와 비교하였다. Mg<sup>2+</sup>의 전하는 이온 상태에서의 형식전하인 +2를 사용하였고 L-J 포텐셜은 Babu and Lim (2006)이 제시한 변수를 사용하였다. Mg<sup>2+</sup>와 물 분자 사이의 거리와 배위수를 분석한 결과는 Fig. 3a와 Table 2에 정리하였다. RDF에서 g(r)의 첫 번째 피크는 양이온 주변의 물 분자 중 가장 강한 상호작용을 하는 물 분자들에 대한 정보를 나타낸다. 첫 번째 꺾질의 g(r)을 적분하면 양이온이 물 분자와 이루는 배위수를 얻을 수 있기 때문에 첫 번째 피크의 최소값까지 적분하여 배위수를 구하였다. 수용액에서의 Mg<sup>2+</sup>는 g(r)의 폭이 좁고 뾰족한 모습이 관찰되며 특정 구간에서 일정한 배위수를 유지한다(Fig. 3a). Mg<sup>2+</sup>와 주변 물 분자와의 거리는 약 2.08 Å이며 배위수는 6으로 팔면체 배위를 형성한다(Table 2). 이는 Babu and Lim (2006)의 SPC/E 물 포텐셜을 사용한 양이온과 물의 관계에 대한 MD 시뮬레이션 결과와도 일치한다(Table 2). Ohtaki and Radnai (1993)의 수화된 양이온에 대한 EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) 연구에서 Mg<sup>2+</sup>와 물 분자의 첫 번째 꺾질의 거리는 약 2.00~2.12 Å이며 6배위수를 가진다고 보고하였으며, 이 결과 또한 이번 연구의 계산결과와 일치한다. Fig. 3b는 수용액 속에서 Mg<sup>2+</sup>의 MSD를 분석한 결과이다. MSD 분석을 통해 얻은 확산계수는  $0.48 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 기존 실험으로 알려진 Mg<sup>2+</sup>의 확산계수인  $0.76\sim 1.17 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 보다 다소 낮은 값이 얻어졌다(Ohtaki and Radnai, 1993). 확산계수계산은 구조계산보다 시뮬레이션에 사용된 모델의 크기, 시뮬레이션 시간 등 계산조건에 더 민감한 편이다. 이번 연구에서는 정

**Table 2.** Calculated first-neighbored coordination number (CN) and interatomic distances of Mg<sup>2+</sup> in aqueous solution

	$d(\text{Mg}^{2+}\text{-O}) (\text{Å})$	CN
This study	2.08	6
Other study <sup>a</sup>	2.08	6
EXP <sup>b</sup>	2.00~2.12	6

<sup>a</sup> MD simulation result (Babu and Lim, 2006).

<sup>b</sup> Experiment result (Ohtaki and Radnai, 1993).



**Fig. 3.** (a) Radial distribution function (RDF) and CN and (b) mean squared displacement (MSD) of Mg<sup>2+</sup> in aqueous solutions.

확한 확산계수 값을 얻기 위한 노력보다는 수용액과 나노공극의 서로 다른 두 환경에서 갖는 확산계수의 상대적 비교에 의미를 두었다.

### 토도로카이트 결정구조

Post *et al.* (2003)은 입자가속기(synchrotron) X-선 회절을 이용하여 Mg<sup>2+</sup>가 함유된 토도로카이트의 구조를 보고한 바 있으며, 이 실험결과를 이론적 계산으로 얻은 이번 연구결과와 비교하였다(Table

**Table 3.** Interatomic distances (in Å) of Mg-todorokite obtained from the MD simulations

Atomic pairs	This study	EXP <sup>a</sup>
Mn-O	1.93	1.89~1.96
H <sub>2</sub> O-O	2.59	2.43~3.08
H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O	2.93	2.49~2.97
Mg <sup>2+</sup> -H <sub>2</sub> O	2.09	1.89~2.01

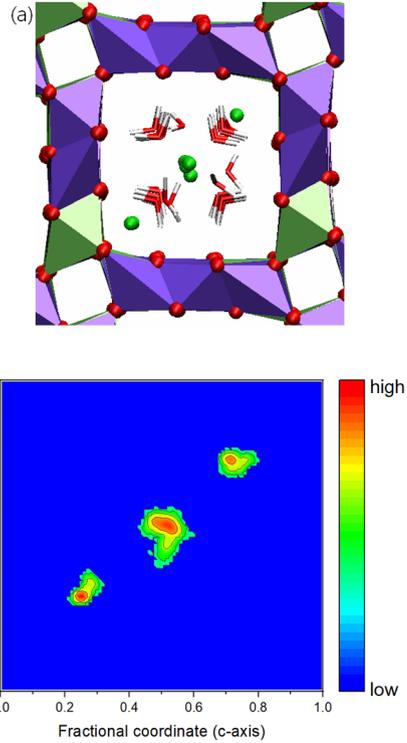
<sup>a</sup> Experimental results (Post *et al.*, 2003).

3). 기존 실험에 사용된 토도로카이트의 화학식은  $Mg_{0.45}Na_{0.42}Ca_{0.15}K_{0.01}(Mn_{4.38}^{4+}, Mn_{1.62}^{3+})O_{12} \cdot 4.0H_2O$ 이다. 이번 MD 시뮬레이션에서는 H<sub>2</sub>O/Mg<sup>2+</sup>의 비율을 4로 고정하였고 물 분자와 양이온이 나노공극을 차지하는 밀도는 0.946 g/cm<sup>3</sup>이었다. 함유된 Mg<sup>2+</sup>당 2개의 Mn(IV)를 Mn(III)으로 치환시켜주었으며, 단위포의 화학식은  $Mg_{0.8}(Mn_{4.4}^{4+}, Mn_{1.6}^{3+})O_{12} \cdot 3.2H_2O$ 이다. MD 시뮬레이션 결과, Mg<sup>2+</sup> 함유 토도로카이트의 격자상수는  $a = 9.92 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.98 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.64 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.5^\circ$ 으로 기존 실험값과 약 5% 이내의 작은 오차를 보였다. 광물을 구성하는 원자들 사이의 거리는 모두 실험결과를 잘 재현할 수 있었다(Table 3).

### 나노공극 내 Mg<sup>2+</sup> 배위구조

토도로카이트에서 Mg<sup>2+</sup>는 나노공극의 중앙뿐만 아니라 코너에도 위치하는 것이 관찰되었다(Fig. 4). Mg<sup>2+</sup> 이온의 밀도 분포를 살펴보면 코너에 약 40%, 중앙에 약 60% 위치함을 알 수 있다(Fig. 4b). 기존 실험에서 Post *et al.* (2003)은 Mg<sup>2+</sup>가 토도로카이트의 나노공극 중앙을 우세하게 차지한다고 보고하였다. 중앙에 위치한 Mg<sup>2+</sup>는 주변의 물 분자와 2.09 Å의 거리에서 약 6배위수를 이루고 있다(Table 4, Fig. 5a). 이는 수용액에서 Mg<sup>2+</sup>가 물 분자와 가지는 배위수와 동일하다. 물 분자는 Mg<sup>2+</sup> 이온과 광물표면 사이에 배열되어 있으며 망간 팔면체의 산소(O<sub>frame</sub>)와 1.58 Å의 거리에서 수소결합을 하는 것이 관찰된다(Fig. 5a).

상대적으로 나노공극 중심보다 코너에 위치한 Mg<sup>2+</sup>는 터널구조를 형성하는 망간 팔면체의 산소와 약 3.5배위수, 물 분자와는 약 2.5배위수로 총 6배위수를 가진다(Table 4, Fig. 5b). 코너에 위치한 Mg<sup>2+</sup>와 O<sub>frame</sub>과의 거리는 1.98 Å으로 물 분자와의



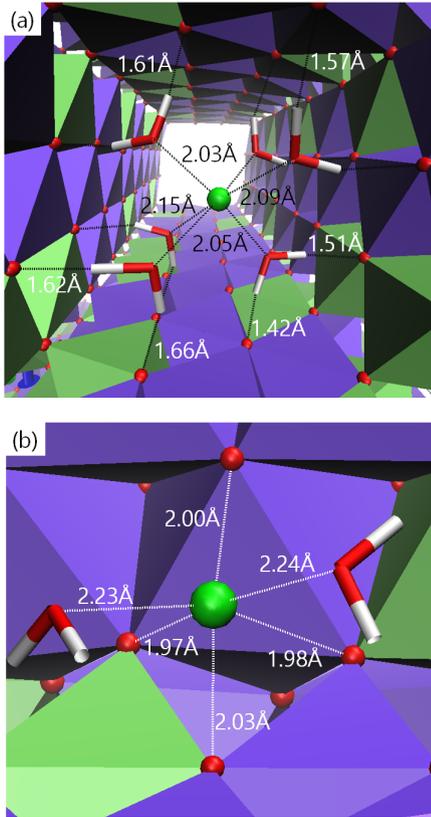
**Fig. 4.** (a) MD simulation snapshot of Mg-todorokite and (b) the 2D density profile of Mg<sup>2+</sup> in todorokite.

거리(2.09 Å)보다는 짧으며 망간 팔면체의 Mn과 O<sub>frame</sub>과의 거리(1.93 Å)와 비슷하다. Mg<sup>2+</sup>의 위치와 산소를 종류별로 나누어서 원자간 거리와 배위수를 계산하면 각각 다른 값을 보이지만 모든 Mg<sup>2+</sup>와 산소와의 거리와 배위수를 계산하였을 때는 각 2.07 Å, 6배위수로 수용액에서의 결과와 일치한다(Table 4). 토도로카이트 나노공극의 Mg<sup>2+</sup> 위치는 물의 영향을 받는 것으로 판단된다.

수용액에서와는 달리, 토도로카이트 나노공극에서의 물 분자와 Mg<sup>2+</sup>의 MSD는 모두 시간과 관계없이 거의 일정한 값을 유지하여, 벌크 수용액 상태에서의 동적 성질과는 큰 차이를 확인하였다(Fig. 6). 나노공극 내부 Mg<sup>2+</sup> 이온과 물 분자의 MSD는 각각 0.01~0.03 Å<sup>2</sup> 그리고 0.02~0.035 Å<sup>2</sup>로 거의 이동(mobility)이 없기 때문에 확산계수 계산이 의미가 없다. MSD-시뮬레이션 시간을 log 스케일로 도시하면 확산계수 계산을 위해 시뮬레이션이 충분히 이루어졌는지를 판단할 수 있다. 수용액에서 Mg<sup>2+</sup>의 log 스케일 기울기는 1.02으로 시뮬레이션이 충분히 진행되었음을 알 수 있다. 그러나 나노

**Table 4.** Calculated first-neighbourhood coordination number (CN) and interatomic distances of  $Mg^{2+}$  in todorokite

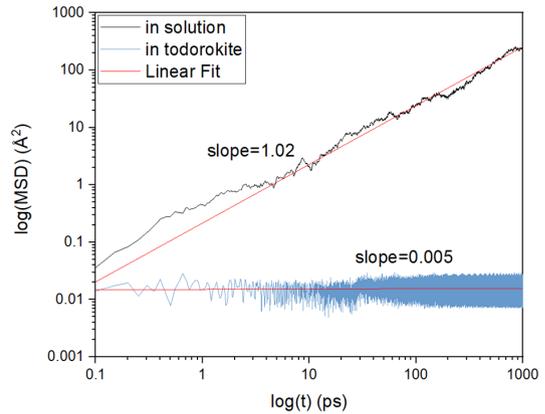
Atomic pairs	Distance (Å)	CN
Mg-O	2.07	6
$Mg_{center}$ - $H_2O$	2.09	5.6
$Mg_{corner}$ - $O_{frame}$	1.98	3.5



**Fig. 5.** Two types of  $Mg^{2+}$  (green ball) coordinations in todorokite. (a)  $Mg^{2+}$  coordinated with six  $H_2O$  molecules in the center of the todorokite pore and (b)  $Mg^{2+}$  coordinated with two  $H_2O$  molecules and four mineral-surface O at the corner of the pore. Dotted lines represent the interatomic distances.

공극에서의 기울기는 0.005로 확산을 관찰하기 위해서는 훨씬 긴 시간의 시뮬레이션이 필요할 수 있지만, 나노공극 내에서  $Mg^{2+}$ 는 Brownian 확산을 보이지 않는 것으로 판단된다.

Ghodbane *et al.* (2009)은 전기전도도 실험에서 양이온을 배위하는 물 분자가 망간 팔면체 표면과



**Fig. 6.** Calculated mean squared displacements (MSD) of  $Mg^{2+}$  in a water box and in todorokite tunnels as a function of simulation period in pico second.

강한 수소결합을 하여 토도로카이트 내 이온 확산을 방해한다고 제안하였다. 이번 MD 시뮬레이션으로 얻은 토도로카이트 내부 구조를 살펴보면 Ghodbane *et al.* (2009)이 제시한 바와 같이 내부  $Mg^{2+}$ 는 물 분자 혹은 터널을 구성하는 산소와 배위하고 있고, 물 분자는  $O_{frame}$ 과 약 1.58 Å의 거리로 강한 수소결합을 형성하는 것을 확인할 수 있다 (Fig. 5a). 또한  $Mg^{2+}$ 의 밀도 분포를 살펴보면  $Mg^{2+}$ 가 넓은 범위로 나타나지 않고 특정 위치에 분포하는 것으로 확인된다(Fig. 4b). 이 시뮬레이션 결과는 토도로카이트 내부 나노공극에서는 수용액과 달리 물 분자가 결정수(water of crystal)의 역할을 하고, 양이온은 이동성을 잃어 광물 내부에 고정되었음을 의미한다. 나아가 토도로카이트가 금속이온 흡착에 매우 효율적임을 지시한다.

## 결론

광물이 가지는 나노공극은 금속이온의 이동성에 큰 역할을 한다. 점토광물의 층간(interlayer) 공극을 2D (차원)의 나노공극이라면, 토도로카이트의 터널 공극은 1D의 나노공극에 해당한다. 이번 연구에서는 고전분자동력학 시뮬레이션을 수행하여 토도로카이트 1D의 나노공극에 존재하는  $Mg^{2+}$  이온의 배위구조에 대한 원자적 관점의 자세한 정보를 제공하였다. 시뮬레이션 결과  $Mg^{2+}$ 는 3 × 3 터널 중앙에서 물 분자와 6배위수를 이루고 있지만, 약 40 %의  $Mg^{2+}$ 는 터널 표면에 위치하여 물 분자 및 망간 팔면체와 6배위수를 이룬다. 물 분자는 망간

팔면체의 산소와 강한 수소결합을 하여  $Mg^{2+}$ 를 고정시키는 역할을 하여, 제한된 1D의 나노공극에서는 물 분자와  $Mg^{2+}$  이온은 이동성이 없는 것으로 판단된다. 이처럼 금속이온에 대한 강한 흡착성질은 토도로카이트가 금속의 지화학적 순환 중 퇴적층이나 지각에 금속이온을 고정하는 중요한 역할을 할 수 있음을 지시한다. 나아가 이번 연구는 MD 시뮬레이션이 광물 나노공극 연구에 원자수준의 매우 자세한 정보를 제공할 수 있음을 보여주었다. 원자수준의 정보는 자연환경에서 금속 이온의 거동을 정확하게 예측하거나 나노재료 개발에 중요한 지식으로 사용될 수 있다. 추후 중금속 또는 방사성 핵종에 대한 토도로카이트 MD 시뮬레이션을 수행할 계획이다.

## 사 사

이 연구는 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었다(No. NRF-2015R1A4A1041105). 연구에 도움을 주신 Aric G. Newton과 최현수 박사께 감사드립니다.

## REFERENCES

- Allen, M.P. and Tildesley, D.J. (1989) *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, New York, 408pp.
- Atkins, A.L., Shaw, S., and Peacock, C.L. (2016) Release of Ni from birnessite during transformation of birnessite to todorokite: Implications for Ni cycling in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 189, 158-183.
- Babu, C.S. and Lim, C. (2006) Empirical force fields for biologically active divalent metal cations in water. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110, 691-699.
- Berendsen, H.J.C., Grigera, J.R., and Straatsma, T.P. (1987) The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 6269-6271.
- Berendsen, H.J.C., Postma, J.P., van Gunsteren, W.F., and Hermans, J. (1981) Interaction models for water in relation to protein hydration. In: Pullman, B. (eds.), *Intermolecular Forces*, Reidel, Dordrecht, 331-342pp.
- Bernal, J.D. and Fowler, R.H. (1933) A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *Journal of Chemical Physics*, 1, 515-548.
- Bodeř, S., Manceau, A., Geoffroy, N., Baronnet, A., and Buatier, M. (2007) Formation of todorokite from vernadite in Ni-rich hemipelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 5698-5716.
- Burns, R.G. and Burns, V.M. (1977) The mineralogy and crystal chemistry of deep-sea manganese nodules, a polymetallic resource of the twenty-first century. *Philosophical Transactions for the Royal Society of London A*, 286, 283-301.
- Burns, V.M. and Burns, R.G. (1978) Post-depositional metal enrichment processes inside manganese nodules from the north equatorial Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 39, 341-348.
- Burns, R.G., Burns, V.M., and Stockman, H.W. (1985) The todorokite-buserite problem: Further considerations. *American Mineralogist*, 70, 205-208.
- Byles, B.W., West, P., Cullen, D.A., More, K.L., and Pomerantseva, E. (2015) Todorokite-type manganese oxide nanowires as an intercalation cathode for Li-ion and Na-ion batteries. *RSC Advances*, 5, 106265-106271.
- Chandler, D. (1987) *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, New York, 288p.
- Chitrakar, R., Makita, Y., and Sonoda, A. (2014) Cesium adsorption by synthetic todorokite-type manganese oxides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 87, 733-739.
- Cui, H., Feng, X., Tan, W., Zhao, W., Wang, M.K., Tsao, T.M., and Liu, F. (2010) Synthesis of a nanofibrous manganese oxide octahedral molecular sieve with  $Co(NH_3)_6^{3+}$  complex ions as a template via a reflux method. *Crystal Growth and Design*, 10, 3355-3362.
- Cygan, R.T., Liang, J.J., and Kalinichev, A.G. (2004) Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 1255-1266.
- Duncan, M.J., Leroux, F., Corbett, J.M., and Nazar, L.F. (1998) Todorokite as a Li insertion cathode comparison of a large tunnel framework "MnO<sub>2</sub>" structure with its related layered structures. *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 3746-3757.
- Dyer, A., Pillinger, M., Newton, J., Harjula, R., Möller, T., and Amin, S. (2000) Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides. *Chemistry of Materials*, 12, 3798-3804.
- Ewald, P.P. (1921) The computation of optical and electrostatic lattice potentials. *Annalen der Physik*, 64, 253-287.
- Feng, Q., Kanoh, H., Miyai, Y., and Ooi, K. (1995) Metal ion extraction/insertion reactions with todor-

- okite-type manganese oxide in the aqueous phase. *Chemistry of Materials*, 7, 1722-1727.
- Feng, X.H., Tan, W.F., Liu, F., Wang, J.B., and Ruan, H.D. (2004) Synthesis of todorokite at atmospheric pressure. *Chemistry of Materials*, 16, 4330-4336.
- Friedrich, A.J., Hasenmueller, E.A., and Catalano, J.G. (2011) Composition and structure of nanocrystalline Fe and Mn oxide cave deposits: Implications for trace element mobility in karst systems. *Chemical Geology*, 284, 82-96.
- Gao, T., Shi, Y., Liu, F., Zhang, Y., Feng, X., Tan, W., and Qiu, G. (2015) Oxidation process of dissolvable sulfide by synthesized todorokite in aqueous systems. *Journal of Hazardous Materials*, 290, 106-116.
- Ghodbane, O., Pascal, J.L., and Favier, F. (2009) Microstructural effects on charge-storage properties in  $MnO_2$ -based electrochemical supercapacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 1, 1130-1139.
- Goldberg, E.D. (1954) Marine geochemistry 1. Chemical scavengers of the sea. *Journal of Geology*, 62, 249-265.
- Golden, D.C., Chen, C.C., and Dixon, J.B. (1986) Synthesis of todorokite. *Science*, 231, 717-719.
- González, M.A. (2011) Force fields and molecular dynamics simulations. *École Thématique de la Société Française de la Neutronique*, 12, 169-200.
- Gutzmer, J. and Beukes, N.J. (2000) Asbestiform manjiroite and todorokite from the Kalahari manganese field, South Africa. *South African Journal of Geology*, 103, 163-174.
- Halgren, T.A. (1992) The representation of van der Waals (vdW) interactions in molecular mechanics force fields: Potential form, combination rules, and vdW parameters. *Journal of the American Chemical Society*, 114, 7827-7843.
- Harris, K.R. and Woolf, L.A. (1980) Pressure and temperature dependence of the self diffusion coefficient of water and oxygen-18 water. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 76, 377-385.
- Holz, M., Heil, S.R., and Sacco, A. (2000) Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate  $^1H$  NMR PFG measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 4740-4742.
- Humphrey, W., Dalke, A., and Schulten, K. (1996) VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14, 33-38.
- Jorgensen, W.L., Chandrasekhar, J., Madura, J.D., Impey, R.W., and Klein, M.L. (1983) Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79, 926-935.
- Julien, C. and Mauger, A. (2017) Nanostructured  $MnO_2$  as electrode materials for energy storage. *Nanomaterials*, 7, 396.
- Lind, C.J. and Hem, J.D. (1993) Manganese minerals and associated fine particulates in the streambed of Pinal Creek, Arizona, USA: A mining-related acid drainage problem. *Applied Geochemistry*, 8, 67-80.
- Luo, J., Zhang, Q., Huang, A., Giraldo, O., and Suib, S.L. (1999) Double-aging method for preparation of stabilized Na-buserite and transformations to todorokites incorporated with various metals. *Inorganic Chemistry*, 38, 6106-6113.
- Manceau, A., Lanson, M., and Geoffroy, N. (2007) Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 95-128.
- Mark, P. and Nilsson, L. (2001) Structure and dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298 K. *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 9954-9960.
- McKenzie, R.M. (1971) The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. *Mineralogical Magazine*, 38, 493-502.
- McKeown, D.A. and Post, J.E. (2001) Characterization of manganese oxide mineralogy in rock varnish and dendrites using X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 86, 701-713.
- Menard, H.W. and Shipek, C.J. (1958) Surface concentrations of manganese nodules. *Nature*, 182, 1156.
- Mills, R. (1973) Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45. deg. *Journal of Physical Chemistry*, 77, 685-688.
- Müller-Plathe, F. (1994) Permeation of polymers - A computational approach. *Acta Polymerica*, 45, 259-293.
- Newton, A.G. and Kwon, K.D. (2018) Molecular simulations of hydrated phyllomanganates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 235, 208-223.
- Nosé, S. (1991) Constant temperature molecular dynamics methods. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 103, 1-46.
- Ohtaki, H. and Radnai, T. (1993) Structure and dynamics of hydrated ions. *Chemical Reviews*, 93, 1157-1204.
- Ostwald, J. (1986) Some observations on the chemical composition of todorokite. *Mineralogical Magazine*, 50, 336-340.
- Outram, J.G., Couperthwaite, S.J., and Millar, G.J. (2018) Enhanced removal of high Mn(II) and minor

- heavy metals from acid mine drainage using tunnelled manganese oxides. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 3249-3261.
- Plimpton, S.J. (1995) Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117, 1-19.
- Post, J.E. and Bish, D.L. (1988) Rietveld refinement of the todorokite structure. *American Mineralogist*, 73, 861-869.
- Post, J.E., Heaney, P.J., and Hanson, J. (2003) Synchrotron X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of todorokite. *American Mineralogist*, 88, 142-150.
- Riddick, J.A., Bunger, W.B., and Sakano, T.K. (1986) *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*. John Wiley and Sons, New York, 1344p.
- Ryckaert, J.P., Ciccotti, G., and Berendsen, H.J. (1977) Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, 23, 327-341.
- Shen, Y.F., Suib, S.L., and O'Young, C.L. (1994) Effects of inorganic cation templates on octahedral molecular sieves of manganese oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 116, 11020-11029.
- Shen, Y.F., Zerger, R.P., DeGuzman, R.N., Suib, S.L., McCurdy, L., Potter, D.I., and O'young, C.L. (1993) Manganese oxide octahedral molecular sieves: Preparation, characterization, and applications. *Science*, 260, 511-515.
- Soper, A.K., and Phillips, M.G. (1986) A new determination of the structure of water at 25 °C. *Chemical Physics*, 107, 47-60.
- Svishchev, I.M. and Kusalik, P.G. (1994) Dynamics in liquid H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, and T<sub>2</sub>O: A comparative simulation study. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 728-733.
- Tani, Y., Miyata, N., Ohashi, M., Ohnuki, T., Seyama, H., Iwahori, K., and Soma, M. (2004) Interaction of inorganic arsenic with biogenic manganese oxide produced by a Mn-oxidizing fungus, strain KR21-2. *Environmental Science and Technology*, 38, 6618-6624.
- Tian, Z.R., Xia, G., Luo, J., Suib, S.L., and Navrotsky, A. (2000) Effects of water, cations, and structure on energetics of layer and framework phases, Na<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>MnO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O. *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 5035-5039.
- Toner, B., Manceau, A., Webb, S.M., and Sposito, G. (2006) Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particles within a hydrated bacterial biofilm. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 27-43.
- van der Spoel, D., van Maaren, P.J., and Berendsen, H.J. (1998) A systematic study of water models for molecular simulation: Derivation of water models optimized for use with a reaction field. *Journal of Chemical Physics*, 108, 10220-10230.
- Verlet, L. (1967) Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, 159, 98-103.
- Webb, S.M., Fuller, C.C., Tebo, B.M., and Bargar, J.R. (2006) Determination of uranyl incorporation into biogenic manganese oxides using X-ray absorption spectroscopy and scattering. *Environmental Science and Technology*, 40, 771-777.
- Whitney, P.R. (1975) Relationship of manganese-iron oxides and associated heavy metals to grain size in stream sediments. *Journal of Geochemical Exploration*, 4, 251-263.
- Yu, Q., Ohnuki, T., Kozai, N., Sakamoto, F., Tanaka, K., and Sasaki, K. (2017) Quantitative analysis of radiocesium retention onto birnessite and todorokite. *Chemical Geology*, 470, 141-151.

---

Received July 19, 2019, Revised August 23, 2019, Accepted September 5, 2019, Associate Editor: Bum Han Lee