

# The Influence of Solvent & Impurity on the Crystal growth of Urea : A Molecular Dynamics and Monte Carlo study

이태범, 강진구, 최청송  
서강대학교 화학공학과

Tae Bum Lee, Jin Koo Kang, Cheong Song Choi  
Dept. of Chem. Eng., Sogang University,  
C. P. O. 1142, Seoul, Korea

## 초록(Abstract)

요소결정성장에 용매와 불순물이 주는 영향을 Monte Carlo 법과 분자동역학법을 통해 분석하였으며 이를 통해 불순물인 Biuret이 결정의 Morphology에 대한 영향뿐만 아니라 내부격자에 용매인 물을 흡착시킨다는 것을 확인하였다. 또한 계면의 용매, 용질, 그리고 격자충의 확산계수를 분석한 결과 용매인 물이 "Roughening Transition" 메커니즘으로 결정성장에 영향을 준다는 것을 밝혔다.

## 서론(Introduction)

용액 상에서의 결정성장인 경우 용매와 용질인 결정의 상호작용은 결정의 성장 습성과 물성에 많은 영향을 끼친다. 결정의 성장에 또하나 중요한 요인은 불순물의 영향이다. 공업적 이용을 목적으로 운영되는 과정에서 불순물의 영향은 열역학적으로 예측하는 변화보다 더 강력하다고 알려져 있으며 성장과정에 작용하는 불순물이 구조적으로나 화학적으로 기존의 결정분자와 비슷한 경우 이와 같은 효과는 더욱 두드러지게 나타난다 [1].

대표적인 유기결정인 요소는 합성과정의 부산물인 Biuret이 특정방향의 성장에만 영향을 주는 일종의 "tailor-made additive"로서 작용한다는 것이 알려져 있다. 이 효과에 의하면 요소결정의 length-to-width ratio가 현저히 변한다. 반대로 기상반응에서 {001}과 {110}면의 이 비율이 1:4인 것이 용액 상에서는 1:50까지 변하게 되는데 이는 용매효과에 의한다고 분석되었다. 따라서 biuret 이 존재하는 수용액상에서는 이러한 효과의 상쇄가 일어나게 된다는 것이 밝혀졌다[2]. 수용액상에서 재결정화되는 요소는 항상 분해반응을 통해서 Biuret을 발생시키는 과정을 가진다. 이러한 요소는 열 분석을 통한 결과 결정내부에 물을 응축하는 것으로 밝혀졌으며 이에 대한 메커니즘을 분자모델링을 통해 분석하였다.

용매의 결정성장표면에 대한 메커니즘은 여러 연구를 통해 조사되었으나 그 효과에 대한 설명과 현상적으로 나타난 morphology의 변화에 모순이 있었다. 즉 용매가 강한 흡착을 일으키는 면의 성장이 저해된다는 설명과 용매의 영향으로 성장과정에서 "roughening transition"을 유발한다는 두 가지 설명이 있었으나 이론적, 실험적 확인이 된 경우는 매우 드물다. 요소결정 또한 대표적인 경우로 용매인 물과 {001} 계면에 대한 많은 부분이 알려져있지 않다. 강한 흡착을 보이는

{001}면이 실험적으로는 오히려 빠른 성장을 보이므로 우리는 용매와 불순물의 메커니즘적인 차이를 확인하기 위하여 분자동역학을 통해서 표면의 “roughening” 현상을 조사하려고 하였다. 기존의 여러 분자모델링을 통해서 결정의 내부인자, 즉 상호작용 에너지와 격자 에너지, polar morphology 등을 설명하였다 [3]. 만족할 만한 모사결과를 얻어내기는 했지만 결정성장의 복잡한 과정을 모사하는데는 많은 부족한 부분이 있었다. 즉 유기결정의 표면은 내부구조의 주기적 성질에서 벗어나는 특성을 지닌다. 유기결정의 경우 표면은 내부구조의 질서에서 약간의 요동을 가지게 되는데 이러한 부분을 분자역장법(molecular force field method)으로 적절히 모사하였다 [4]. 이 연구에 의하면 요소결정의 각 표면은 서로 다른 표면 에너지를 가지며 같은 면이라도 단면의 구조에 따라 다른 에너지를 가진다는 것을 보였으며 표면의 요동이 표면에너지의 변화와 관계 있음을 보였다. 결정의 표면에너지는 다음과 같이 정의한다.

$$E_{\text{surface}} = (E_{\text{RI}} - E_{\text{bulk}}) / A$$

두 번째로 컴퓨터 모델링을 위한 용매효과의 고려는 분자역장법의 구성인자중 정전기력을 적절히 조절하는 것으로 가능하다 [5]. 이 용매효과를 위해서 고려되는 변수가 유전상수이다. 기존의 연구에 의하여 유전상수가 분자역장법, ab-initio 법, 분자동역학법, monte carlo법등 기존의 모델링이나 계산방법에 모두 만족할만한 결과를 보였다 [6]. 즉 결정이나 단분자 상태의 용질에 대하여 정성적인 용매 효과를 고려하는 것으로도 충분한 정확성을 얻었으며 용매분자를 직접적으로 계산에 고려하는 방법은 너무 많은 계산시간에 비하여 만족할 만한 효과를 얻기가 힘들다는 것을 알 수 있다 [7]. 본 연구에 사용된 분자역장법에서 고려되는 에너지 요소는 다음과 같다.

$$E_{\text{valence}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{inversion}} + E_{\text{UB}}$$

$$E_{\text{nonbond}} = E_{\text{vdw}} + E_{\text{coulomb}} + E_{\text{H-bond}}$$

이 중에서 용매효과를 위해 고려되는 Coulomb에너지는 다음과 같다.

$$E_{\text{coulomb}} = C_o \sum_i \sum_j Q_i Q_j / 4 \pi \epsilon R_{ij}$$

고려되는 유전상수는  $\epsilon = R_{ij} \epsilon_0$ 로 적용되어서 원자간 거리에 의존하는 효과를 같이 나타낼 수 있도록 되어 있다. 다음으로 결정 표면의 불순물 또는 성장억제 물질 등, 결정성장에 미치는 효과에 대한 모델링이 몇 가지 있었다 [8]. 결정 표면의 일부분을 불순물분자와 적절히 치환하고 에너지를 계산해서 구조와 에너지의 최적화를 수행, 표면에 부착하는 상태를 모사하였다.

### 실험방법(Experimental Procedures : Simulation)

결정학적으로 중요한 {110}과 성장과정에 중요한 {001}면의 조사에 중점을 두어 진행하며 요소결정의 {001}면과 {111}면은 결정학적으로는 구분이 가지 않지만 표

면의 구조가 다른 부분이 있다. 즉 표면 위에서 보면 요소분자의 배열방식이 다른 두 가지 경우가 존재하는데 하나는 C=O기가 표면위로 향하는 경우와 다른 하나는 N-H가 표면위로 향하는 경우이다. 특히 {111}면은 이 차이와 면의 배향에 따라 결정표면의 격자구조의 완화현상(relaxation)이 서로 다르게 영향을 받아 성장 과정의 polar morphology가 예측되었다[4]. biuret분자의 영향은 {001}면에 대해서만 수행하며 Biuret분자가 분자내 수소결합을 가지므로 요소 분자간의 분자간 수소결합과 서로 상충돼서 {001}면에서 C=O기가 표면으로 나오는 경우만 적용이 된다고 볼 수 있다 [2]. 따라서 {001}면에 4개의 biuret을 각각 요소분자 2개가 차지하는 자리와 치환시켰다.

요소결정과 물에 대한 분자역장법은 Dreiding2.21을 사용하였고 결정의 원자전하는 다양한 원자의 전기음성도와 구조형태를 고려하는 Charge Equilibration 방법을 사용하였다. 계의 용매효과는 분자역장법의 유전상수를 25°C의 물의 값인 4로 설정하여 결정 표면과 Biuret 분자, 물분자에 모두 적용하여 모사 하였다.

모델링을 위해 설정된 면은 {001}, {110}, 면이며 이들은 각각 5x5의 요소분자를 가지는 격자를 구성하고 계면의 두께는 {001}면은 4층, 8층, 과 {110}면의 경우는 3층, 6층을 가지는 경우를 고려하였다. 결정표면의 완화현상은 8층, 6층의 두께를 가지는 계에서 각각 두께의 절반을 에너지 최소화(Energy Minimization)를 통해서 {001}, {110}에 대해 수행하였다. 결정 표면위로 흡착하는 물분자는 SPC (simple point charge) 모델을 사용한다. 물분자의 흡착은 GCMC(grand canonical monte carlo) 법을 이용해서 1 기압, 298K에서 실행하였다. 이 모델링을 통해서 표면에너지를 구하고 완화현상으로 인한 변화, 불순물에 의한 영향과 각 면으로의 물분자의 흡착에너지를 구하였다. (001)면에 대한 “roughening transition”을 분석하기 위해서 포화용액의 계면과 순수한 요소만의 계면을 설정하고 이를 에너지최소화를 통해 흡착상태를 구성, 298K, 70 ps의 NVT 분자동역학을 매 1 ps(1000step)마다 계의 전하를 다시 계산하면서 수행하였으며 생성된 Trajectory 중 후반의 20 ps를 선택, 이 구간의 확산계수를 요소, 물, 그리고 계면의 각 층에 대하여 분석하였다.

## 결과 및 고찰(Results & Discussions)

본 연구에서 분석된 결정면의 표면에너지와 흡착에너지는 다음과 같다.

	surface E(kcal/mol Å <sup>2</sup> )	Adsorption E(kcal/mol)
(001) C=O direction	0.34	-9.646
(001) N-H direction	0.211	-8.472
(001) C=O relaxation	0.468	-9.696
(001) N-H relaxation	0.18	-8.458
(001) C=O with 4 biuret	0.29	-9.582
(110)	0.247	-4.041
(110) relaxation	0.18	-4.780

표 1. Adsorption & Surface Energy of (001) & (110) interface

결정성장에 대한 일반적인 용매효과는 극성용매는 극성인 면에 비극성용매는 비

극성 면에 강한 작용을 한다고 알려져 있다 [1]. 따라서 물과 같은 용매는 요소 단분자의 쌍극자와 같은 방향인 {001}면에 강하게 작용하며 쌍극자와 서로 수직한 {110}면에는 잘 작용하지 않는다고 볼 수 있다. 또 한가지 중요한 결과는 블순물로 인한 물의 내부 응축이다. 그럼 1에 서와 같이 biuret은 요소분자 2개 보다  $-NH_2$ 가 1개 부족함에도 구조적으로 같은 영역을 차지하므로 해서 내부에 빈 공간을 만들며 이 공간으로 물의 내부 흡착을 유발시킨다.

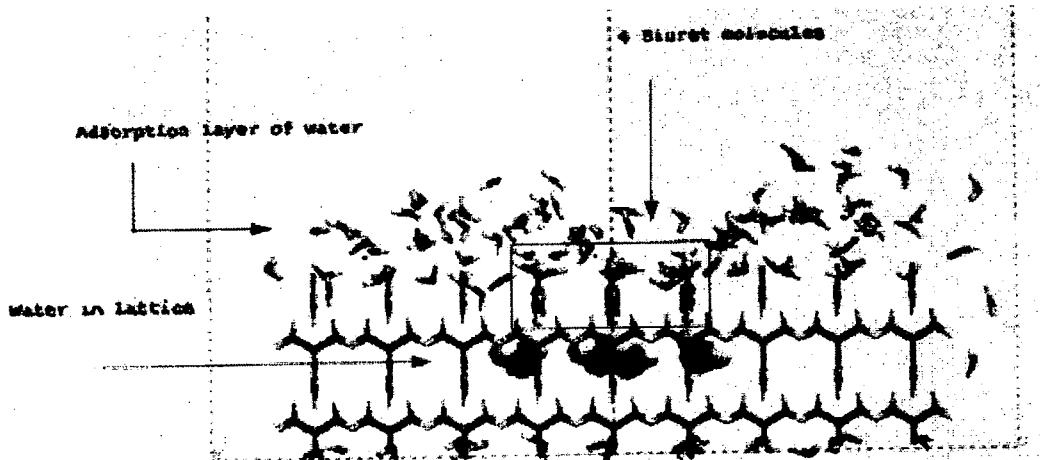


그림 1. Water adsorption on crystalline urea  
(001) interface (C=O direction) with 4 biuret molecules.

분자동역학을 통한 분자의 확산계수분석의 결과는 다음과 같다.

	saturated state( $cm^2/sec$ )	pure urea ( $cm^2/sec$ )
adsorbed layer	water D = $0.5129e-6$ D <sub>xx</sub> = $0.2028e-6$ urea D = $0.3791e-6$ D <sub>xx</sub> = $0.1182e-5$	urea D = $-0.1108e-6$ D <sub>xx</sub> = $-0.4996e-7$
1st layer	D = $-0.1781e-6$ D <sub>xx</sub> = $-0.4162e-6$	D = $-0.1492e-6$ D <sub>xx</sub> = $0.2202e-7$
2nd layer	D = $-0.9546e-7$ D <sub>xx</sub> = $-0.6902e-7$	D = $-0.3413e-7$ D <sub>xx</sub> = $0.1315e-7$
3rd layer	D = $0.6150e-7$ D <sub>xx</sub> = $0.3635e-7$	D = $-0.1205e-7$ D <sub>xx</sub> = $0.2355e-7$

표 2. (001) C=O 방향의 확산계수  
( D = 전체확산계수 , D<sub>xx</sub> = volume diffusion )

이 연구에서 우리는 모델링하는 계의 interaction cutoff를 8.5 Å으로 제한하였으므로 이 길이에 해당하는 3층의 값까지를 분석대상으로 하였다. 결과를 보면 흡착된 표면의 "roughening transition"을 분자확산을 통해서 알 수 있으며 친수성인 (001)면에 용매가 주는 효과가 어떤 것인지를 알 수 있다. 특히 결정성장에 중요한 volume diffusion의 값이 다른 값보다 더 큰 차이를 보이며 흡착 층에서 멀어

질수록 이러한 현상은 약해지는 것을 알 수 있다. 1994년, Boek[10]등은 흡착 층에 대하여 분자동역학을 통해 일종의 "preorganization" 현상을 제안하였고 이를 토대로 요소결정의 성장에 대한 용매효과를 설명하였다. 본 연구 결과에서는 용액상의 흡착 층이 보다 큰 운동성을 나타내었고 따라서 이들이 제안한 흡착된 분자들의 "self-poisoning" 현상이 용액 상에서는 개선될 수 있는 근거가 되고 이 결과 용매환경하에서 요소의 성장이 촉진되는 것을 확인할 수 있었다.

### 결론(Conclusion)

본 연구를 통해서 우리는 Shimon[9]등이 제안한 "relay mechanism"의 경우를 요소의 성장에도 적용할 수 있음을 알 수 있었으며 용매흡착이 강한 표면의 빠른 성장에 대해서 논리적인 설명을 할 수 있었다. 또 불순물인 Biuret이 단순히 결정의 morphology변화에만 아니라 내부에 용매인 물의 응축을 유발한다는 것을 보였다.

### 참고문헌(References)

1. Myerson, A.S : Handbook of Industrial Crystallization 65(1993)
2. Davey, R., Fila, W., Garside, J., : J. of Crystal growth 79 607(1986)
3. Boek, E. S., Feil, D., Briels, W. J. :  
J. of Crystal growth 114 389(1991)
4. George, A.R., Harris, K.D.M., Gay, D.H. :  
J. of Mater. Chem. 5(1) 133(1995)
5. Kim, K.S. : Chem. Phys. Letter 156(2,3) 261(1989)
6. Foresman, T.A. Snoonian, J. Frisch, M.J. :  
J. of Phys. Chem. 100 16098(1996)
7. Montulet, E.J.M : molecular force fields & implicit solvation (1995)
8. Clydesdale, G., Roberts, K.J., Docherty, R. :  
J. of Crystal growth 135 331(1994)
9. Shimon, L.J.W., Vaida, M., Leiserowitz, L.:  
J. Am. Chem. Soc. 112 6215(1990)
10. Boek,E.S., Briels, W.J., Feil, D : J. Phys. Chem. 98 1674(1994)

### 인용기호(nomenclature)

$E_{R1}$  = the energy of fully relaxed structure of region 1

$E_{bulk}$  = the energy of the bulk crystal

for the same number of unit cells as region 1

$A$  = the area of region 1 ,

$R_{ij}$  = the distance of atoms ,

$Q_{i,j}$  = charge in electron units.

$\epsilon_0$  = dielectric constant ,

$C_0$  = Conversion factor 332.0637,

$E_{UB}$  = Urey-Bradley potentials