

전산광물학을 이용한 점토광물 내의 수산기 연구 가능성

Application of Computational Mineralogy to Studies of Hydroxyls in Clay Minerals

채진웅(Jin-Ung Chae) · 권기덕(Kideok D. Kwon)*

강원대학교 자연과학대학 지질학과
(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

요약 : 점토광물의 물리화학적 특성에 대한 분자 또는 원자 스케일의 연구 중요성이 강조되고 있다. 그러나 실험만으로는 광물의 미시적 현상을 이해하기 어려운 경우가 많다. 특히 2:1 점토광물 팔면체에 존재하는 수산기(hydroxyl)가 금속 양이온 흡착과정에 큰 역할을 한다는 가정은 X-ray를 이용하는 실험만으로는 명확하게 테스트하기 어렵다. 이번 논문에서는 점토광물 내의 수산기 연구에 대한 전산광물학(computational mineralogy) 이용 가능성에 대하여 조사하였다. 점토광물의 기본구조인 팔면체 층만으로 구성된 광물, 1:1 구조를 갖는 광물, 2:1 구조를 갖는 광물 중 대표적인 이팔면체 및 삼팔면체 층상규산염 광물을 선별하여 구조최적화를 실시하였다. 분자역학적(molecular mechanics) 계산과 양자역학적(quantum mechanical) 계산 모두 실험값의 격자상수(lattice parameters)를 잘 재현할 수 있었다. 그러나, 사면체층과 팔면체의 구조적 뒤틀림(structural distortion) 등 광물 내부구조를 기존 실험 결과와 비교했을 때, 양자역학적 계산결과가 분자역학적 방법을 이용한 결과 보다 더 낮은 오차를 보였다. 파이로필라이트(pyrophyllite) 수산기가 (001)면과 이루는 각은, 수산기의 H(proton)과 사면체의 Si 양이온 간의 척력으로 결정되는데, 양자역학적 방법은 약 25 - 26°로 예측하였고, 분자역학적 방법은 약 35° 정도로 양자역학계산 결과와 무려 10°의 큰 차이를 보였다. 전산광물학은 점토광물 구조 연구에 신뢰성이 매우 높은 연구방법으로 양이온 흡착과정 중 수산기의 역할 규명에 사용될 수 있다.

주요어 : 이팔면체, 삼팔면체, 전산광물학, 수산기, 점토광물, 층상규산염 광물, 구조 뒤틀림

ABSTRACT : The physicochemical properties of clay minerals have been investigated at the atomistic to nano scale. The microscopic studies are often challenging to perform by using experimental approaches alone. In particular, hydroxyl groups of octahedral sheets in 2:1 clay minerals have been hypothesized to impact the sorption process of metal cations; however, X-ray based techniques alone, a common tool for mineral structure examination, cannot properly test the hypothesis. The current study has examined whether computational mineralogy techniques can be applied to examine the hydroxyl structures of clay minerals. Based on quantum-mechanics and molecular-mechanics computational methods, geometry optimizations were carried out for representative dioctahedral and trioctahedral phyllosilicate minerals. Both methods well reproduced the experimental lattice parameters; however, for

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

structural distortion occurring in the tetrahedral or octahedral sheets, molecular mechanics showed significant deviations from experimental data. The orientation angle of the hydroxyl with respect to (001) basal plane is determined by the balance of repulsion between the hydroxyl proton and Si cations of tetrahedral sites; the quantum-mechanics method predicted 25 – 26° for the angle, whereas the angle predicted by the molecular-mechanics method was much higher by 10° (i.e., 35°). These results demonstrate that computational mineralogy techniques are a reliable tool for clay mineral studies and can be used to further elucidate the roles of hydroxyls in metal sorption process.

Key words : dioctahedral, trioctahedral, clay minerals, computational mineralogy, hydroxyl group, structural distortion, phyllosilicates

서 론

점토광물은 모암의 풍화로 생성되는 수산-규산질 광물로 통상 층상구조를 갖는다(Sposito *et al.*, 1999). 자연환경에서 흔히 발견되는 점토광물은 층상결정 구조와 매우 작은 결정 사이즈에 기인한 독특한 물리화학적 특징 때문에 다양한 응용분야에서도 널리 사용되고 있다(Murray, 2000). 특히, 팽윤성이나 이온에 대한 강한 흡착력으로 중금속과 방사핵종을 포함하는 여러 폐기물 처분 및 처리과정에서 중요한 환경광물로 사용된다. 점토광물과 관련된 현상은 기본적으로 나노스케일로 일어나기 때문에 광물의 물리화학적 성질에 대한 미시적(microscopic) 연구가 점토광물을 사용 및 응용하는데 큰 역할을 할 수 있다.

점토광물 내의 팔면체층에 존재하는 수산기(hydroxyl)는 금속 양이온 흡착과 강한 상관관계가 있는 것으로 알려져 있다. 백운모 풍화를 예로 들면, 백운모 내의 수산기는 (001)면으로부터 약 10-20°의 각을 가지는데, 점토광물로 풍화되는 과정에서 층간에 흡착되는 양이온에 따라 그 수산기의 각이 현저하게 변화한다(Thompson and Ukrainczyk, 2002). 이런 증거는 주로 중성자 실험결과로써, 수산기가 양이온 흡착에 중요한 역할을 한다고 제시하지만, 흡착 양이온 종류에 따라 점토광물 내의 수산기의 배열과 방향성(orientation)이 정확하게 어떻게 변화하는지는 실험만으로 규명하기 어렵다.

전산광물학(computational mineralogy)은 컴퓨터 모델링(computer modeling)을 이용한 광물연구 분야로 광물성질에 대한 원자레벨(atomic level)에서 분자 및 나노스케일에 해당하는 매우 자세한 정보를 얻을 수 있으며 분광분석실험의 상호보완적인 방법으로 널리 사용되고 있다(Cygan R. T 2001;

Yi *et al.*, 2014). 점토광물의 결정구조(crystal structure), 진동(vibrational) 모드 및 열역학 안정성(thermal stability)에 대한 자세한 정보 또한 전산광물학으로 얻을 수 있기 때문에(Refson *et al.*, 2003), 점토광물 수산기 연구에 실험을 보완하는 방법으로 전산광물학이 사용될 수 있다.

전산광물학은 크게 분자역학적(molecular mechanical) 계산방법과 양자역학적(quantum mechanical) 계산방법으로 구분된다. 분자역학적 방법은 시스템을 이루고 있는 각각 원자들 사이의 에너지를 뉴턴역학으로 나타내며, 원자와 원자 사이의 에너지를 나타내는 함수는 시스템의 종류에 따라 각기 다른 파라미터 세트(force field)를 사용한다(González 2011). Force field는 실험값 또는 양자역학 계산결과를 통해서 매개 변수화(parameterization)시켜서 얻을 수 있다. 따라서 분자역학적 계산은 양자역학적 계산보다 통상 빠르고 보다 큰 시스템을 계산할 수 있으나, 그 계산결과와 신뢰성은 force field의 질(quality)에 따라 크게 좌우될 수 있다. 양자역학적 계산방법은 원칙적으로는 가변(adjustable) 파라미터에 의존하지 않기 때문에, 흔히 제일원리(first principles) 또는 *ab initio* 계산이라 불리기도 한다. 양자역학적 방법은 주로 시스템의 전자 바닥상태(ground state)에 해당하는 에너지와 구조를 수치적인 방법으로 계산하는데, 분자역학적 계산방법에 비하여 계산이 오래 걸리지만 정확도는 일반적으로 더 높다.

이번 논문에서는 흡착이온 종류와 점토광물 수산기 사이의 상관관계 규명연구에 전산광물학 이용 가능성에 대하여 조사하였다. 층상규산염광물인 깃사이트(gibbsite, Al(OH)₃), 수할석(brucite, Mg(OH)₂), 카올리나이트(kaolinite, Al₂Si₂O₅(OH)₄), 리자다이트(lizardite, Mg₃Si₂O₅(OH)₄), 파이로필라이트(pyrophyllite,

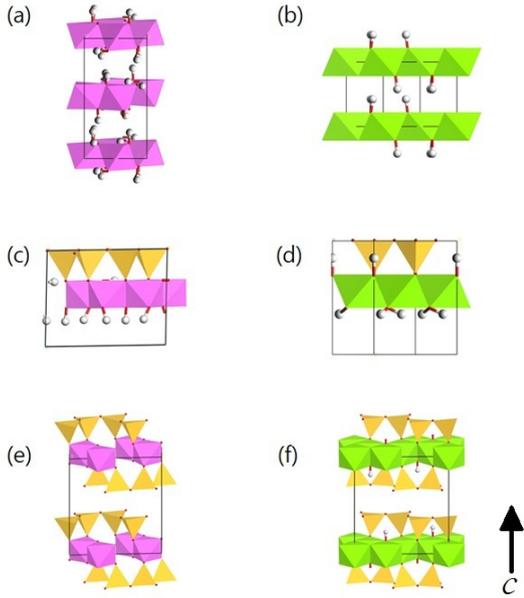


Fig. 1. Crystal structure of (a) gibbsite, (b) brucite, (c) kaolinite, (d) lizardite, (e) pyrophyllite, and (f) talc. Polyhedra represent octahedra or tetrahedra. White ball represents H.

$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, 활석(talc, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)에 대하여 전산광물학의 두 가지 계산방법을 사용하여 실시한 구조최적화(geometry optimization) 결과를 실험결과와 비교하여 계산방법의 각각의 신뢰성과 그 특징에 대하여 토의하며, 특히 파이로필라이트 내의 수산기의 방향성(orientation)에 대하여 토의한다.

연구방법

층상규산염 광물

이번 연구에는 깁사이트(gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$), 수활석(brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$), 카올리나이트(kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), 리자다이트(lizardite, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), 파이로필라이트(pyrophyllite, $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), 활석(talc $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)의 결정구조를 사용하였다(Fig. 1). 이 광물들은 자연환경에 널리 분포하고 실생활에서도 유용하게 사용되고 있으며, 층상구조를 갖는 표준 광물이다. 점토광물 구조의 기초가 되는 팔면체층 구조를 갖는 깁사이트와 수활석 가운데, 깁사이트는 이팔면체(dioctahedral)

구조를 가지고 수활석은 삼팔면체(trioctahedral) 구조를 가진다. 팔면체층과 사면체층이 c 축을 따라 한 층씩 적층되어 있는 1:1($t-o$) 구조 광물인 카올리나이트와 리자다이트 역시 각각 이팔면체와 삼팔면체 광물에 해당한다. 파이로필라이트와 활석은 하나의 팔면체 층이 c 축을 따라 두 개의 사면체층으로 샌드위치 되어있는 2:1($t-o-t$) 구조를 갖으며 각각 이팔면체와 삼팔면체 광물에 해당한다.

분자역학(molecular mechanics)을 이용한 구조최적화

분자역학 계산은 Accelrys의 Materials Studio에 내장된 Forcite 모듈을 사용하였다. 이 모듈을 이용하여 깁사이트, 수활석, 카올리나이트, 리자다이트, 파이로필라이트, 활석에 대해 구조최적화를 실시하였다. 연구수행에 이용된 Force Field는 ClayFF(Cygan *et al.*, 2012)로 시스템의 총 에너지(E_{total})는 다음과 같이 표현된다:

$$E_{total} = E_{Coulombic} + E_{vdW} + E_{bondstretch} + E_{bend} \quad (1)$$

, $E_{Coulombic}$ 와 E_{vdW} 는 각각 정전기적 상호작용에 의한 에너지와 반데르발스 에너지를 나타내는 non-bonding 분자간(intermolecular) 에너지를 나타내며, $E_{bondstretch}$ 와 E_{bend} 는 결합한 원자들 사이의 분자내(intramolecular) 에너지를 나타낸다. 쿨롱에너지는 다음과 같이 자세히 표현된다:

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

, r_{ij} 은 원자 i 와 j 간의 거리, q 는 i 와 j 에 해당하는 원자의 전하를 나타낸다. 반데르발스 에너지는 다음과 같이 자세히 표현된다:

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

, 12-6 Lennard-Jones 함수를 이용하여 표현되며, $D_{0,ij}$ 와 $R_{0,ij}$ 는 원자간 상호작용이 최적화된 것을 표현해 준다. 분자내 에너지인 bondstretch와 angle에 대한 항은 다음과 같이 자세히 표현된다:

$$E_{bondstretch} = k_1 (r_{ij} - r_0)^2 \quad (4)$$

$$E_{\angle bendijk} = k_2 (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (5)$$

, k 는 용수철 상수로, infrared나, Raman spectra를 통해서 실험적으로 얻어질 수 있는 상수이다. 각 에너지에 필요한 파라미터와 원자의 전하는 각 원소의 종류와 결합 관계에 따라 Cygan *et al.* (2004)에서 주어진 값을 사용하였고, 식 (4)와 (5)에 해당하는 에너지 항은 이번 계산에 포함되지 않았다.

구조 최적화의 수렴 조건으로 에너지는 0.000005 eV, 원자의 힘(force)은 0.03 eV·Å, 응력(stress)은 0.03 GPa, 변위(displacement)는 0.0005 Å 이하를 사용하였다. 주기적인 구조(periodic structure)를 갖는 광물의 정전기적(electrostatic) 에너지와 반데르발스 에너지는 Ewald summation (Ewald, 1921)을 사용하여 계산하였다. 반데르발스 에너지의 경우, 인력과 척력의 관계가 원자간 사이 거리가 어떤 일정 구간 이상(long-range)에선 무시할 정도가 되므로, cut-off 반경 12.5 Å를 사용하여 이 반경 이내의 원자 간의 에너지만 고려하였다.

양자역학(quantum mechanics)을 이용한 구조 최적화

양자역학 계산은 밀도범함수이론(density functional theory, DFT)을 사용하였다. 밀도범함수이론에서는 전자의 밀도를 이용하여 시스템 바닥상태의 에너지와 여러 성질을 알아낼 수 있다(Kohn and Hohenberg 1964). 상호작용하는 다전자로 구성된 시스템을 독립된 전자의 전자밀도 방정식(콘삼 방정식)으로 나타내어 슈뢰딩거방정식의 해와 동일한 값을 구할 수 있게 되었다(Kohn and Sham 1965). 콘삼 방정식의 해밀토니안(H)은 다음과 같다.

$$H = T + V_{ion} + V_H + V_{xc} \quad (6)$$

T 는 운동에너지를, V_{ion} 는 전자와 여러 핵 사이의 정전기적인 상호에너지를 나타낸다. 그리고 V_H 는 전자와 다른 전자의 밀도 간의 정전기적 상호작용인 하트리포텐셜(Hartree potential)을 의미하며 다음과 같다:

$$V_H = \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} \quad (7)$$

V_{xc} 는 전자의 교환-상관 포텐셜(exchange-correlation potential)로 그 에너지는 전체에너지에 비하여 매우 작지만 DFT 계산결과의 정확도를 크게 결정할 수 있다. DFT에서는 교환상관함수를 국소밀도근사(local density approximation) 또는 일반화된 물매근사(generalized gradient approximation) 등 근사법을 이용한다. 이번 연구에서는 일반화된 물매근사법(GGA) 중 Perdew-Burke-Ernzerhof functional (Perdew *et al.*, 1996)을 사용하였다.

이번 DFT 계산에서는 파동함수를 나타내는 기저함수(basis set)로써 평면파(plane wave)를 사용하는 CASTEP (Clark *et al.*, 2005) DFT 코드를 사용하였다. 원자 내의 핵과 전자사이의 강한 인력은 아주 많은 수의 평면파를 필요로 하는데, ultrasoft pseudopotential (Vanderbilt, 1990)을 사용하여 기저함수의 수를 줄였다. 수치적 근사로 인하여 정밀도(precision)에 해당하는 수치적 오차(numerical error)가 발생하는데, 이는 계산결과의 수렴(convergence) 정도를 나타낸다. 특히, 기저함수의 크기(운동 에너지의 cutoff energy로 표현)와 평면파를 역격자로 계산하는 데 필요한 k space sampling은 수렴정도를 결정짓는 중요한 계산인자이기 때문에, 수렴된 계산 결과를 얻을 수 있는 두 인자를 선택하는 것이 필요하다. 이번 연구에서는 계산된 원자 힘(force)이 0.01 eV/Å 미만으로 수렴되는 cutoff energy와 k -point grid (그리드)를 결정하였다. 이에 700 eV의 cut-off 에너지를 사용하여 모든 광물 계산을 수행하였으며, 수확석은 $6 \times 6 \times 6$, 깁사이트는 $6 \times 10 \times 5$, 리자다이트는 $6 \times 6 \times 4$, 카올리나이트는 $7 \times 4 \times 5$, 활석은 $6 \times 4 \times 4$, 파이로필라이트는 $7 \times 4 \times 4$ 의 그리드를 사용하였다. 구조 최적화의 결과 수렴 조건으로는 분자역학 계산방법과 마찬가지로 에너지는 0.000005 eV, 원자의 힘(force)은 0.03 eV/Å, 응력(stress)은 0.03 GPa, 변위(displacement)는 0.0005 Å 이하를 사용하였다.

연구결과 및 토의

기저함수의 크기

Cut-off energy 증가에 따라 계산된 원자 힘

Table 1. Geometry optimization results for gibbsite and brucite

Structural parameters	gibbsite [Al(OH) ₃]			brucite [Mg(OH) ₂]		
	ClayFF	DFT	EXP*	ClayFF	DFT	EXP*
<i>a</i>	8.88	8.74	8.68	5.16	5.51	5.54
<i>b</i>	5.06	5.10	5.08	5.16	5.51	5.54
<i>c</i>	9.64	9.72	9.74	4.53	4.88	4.84
α	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
β	89.3	91.9	94.5	90.0	90.0	90.0
γ	90.0	90.0	90.0	120.0	120.0	120.0
<i>d</i> (Al/Mg-O)	1.96	1.92	1.90	2.17	2.11	2.13
angle (O-Al/Mg-O)	90.0	90.2	90.0	90.0	90.0	90.0

*EXP (experimental results): gibbsite (Saalfeld and Wedde, 1974); brucite (Mookherejee and Stixrude, 2006)

(atomic force)이 수렴되는 정도를 이용하여 평면 파인 기저함수의 크기를 결정하였다. 테스트결과, 550 eV에서 수렴되는 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 550 eV를 사용하여 구조최적화를 수행할 경우, 파이로필라이트의 *c* 축 격자상수 값은 수렴되지 않고 계속 무한 증가하는 결과를 얻었다. 이는 일정 크기의 ultrasoft pseudopotential 기저함수를 쓰는 과정에서, 광물의 부피가 변화함에 따라 평면 파 기저함수의 수가 달라져서 부피 변화에 의한 전체에너지가 불연속적으로 변화하여 생긴 오차에 의한 결과로 볼 수 있다. 이는 유한한 크기의 기저함수를 사용하기 때문에 나타나며 흔히 Pulay stress라 불리기도 한다(Francis and Payne, 1990). CASTEP에서 이로 인한 오차를 계산하여 전체에너지를 보정할 수 있지만, 파이로필라이트의 구조최적화과정에서는 오차가 매우 크게 계산되었고, 500 eV로는 그 결과 일정한 *c* 축 값을 얻을 수 없었다. 그러나, cut-off 에너지로 700 eV를 사용했을 때, 수렴된 *c* 축 값 10.170 Å을 얻을 수 있었다. 1,000 eV를 사용하여 계산한 *c* 축 격자상수 값은 10.159 Å이었으며 이번 연구에서는 700 eV의 cut-off 에너지를 사용하였다.

구조최적화된 광물구조

전반적으로 DFT를 이용한 결과가 ClayFF를 사용한 결과보다 실험값에 더 일치하였으나, ClayFF를 이용한 계산 결과 또한 실험데이터를 잘 반영해

주었다. 팔면체층만으로 이루어진 광물과 1:1 구조를 갖는 광물에서는 DFT 계산의 오차는 약 1 % 내외였으며, 최대 오차율을 비교해보면 깃사이트의 격자상수에 대한 부분에서 분자역학 계산결과는 오차가 최대 6.4 %였으나, DFT의 오차는 최대 2.7 %로 분자역학 계산보다 더 정확하였다(Table 1). 1:1 구조를 갖는 광물의 경우, 특징적으로 격자의 부를 구성하는 *a*, *b*, *c*축에 대한 계산 결과는 분자역학적 계산결과가 더 정확하였으나, 수치적으로는 큰 차이를 보이지 않았다(Table 2). 분자간 거리 (interatomic distance)와 격자각(α , β , γ)을 고려해 보면 양자역학 계산결과가 더 낮은 오차율을 보였으며 두 계산 방법 모두 실험데이터를 잘 반영하는 것으로 나타났다.

DFT에서는 2:1 광물 *c* 축이 실험값 보다 더 크게 계산되었다(Table 3). 파이로필라이트의 경우, *c* 축에 대한 실험값은 9.35 Å이었으나 DFT 계산결과는 10.17 Å으로 약 8.8 %의 오차를 보였으며, 활석 역시 실험값 9.46 Å과 비교해 보았을 때 DFT 계산결과 10.20 Å로 약 7.8 %의 오차율을 보였다. 광물 *c* 축 길이에 대한 오차로 인하여 전체적인 부피와 밀도에서도 상대적으로 큰 오차를 보였다. 파이로필라이트의 경우 DFT 계산 결과가 부피에서 10.4 %, 밀도 8.9 %의 오차를 보였으며 활석의 경우 부피 9.5 %, 밀도 8.7 %의 오차를 보였다. 이는 층상광물의 층과 층 사이에 작용하는 반데르발스(van der Waals) 힘과 같은 약한 상호작용을 고려하지 않는 DFT의 계산경향으로 이해

Table 2. Geometry optimization results for kaolinite and lizardite

Structural parameters	kaolinite [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]			lizardite [Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]		
	ClayFF	DFT	EXP*	ClayFF	DFT	EXP*
<i>a</i>	5.16	5.20	5.15	5.35	5.35	5.33
<i>b</i>	8.97	9.02	8.94	5.35	5.35	5.33
<i>c</i>	7.43	7.49	7.39	6.98	7.44	7.29
α	92.4	91.52	91.9	90.0	90.0	90.0
β	109.3	104.8	105.1	90.0	90.0	90.0
γ	90.6	89.9	89.8	120.0	120.0	120.0
<i>d</i> (Al/Mg-O)	1.95	1.92	1.91	2.12	2.08	2.07
<i>d</i> (Si-O)	1.57	1.63	1.61	1.60	1.64	1.64
angle (O-Al/Mg-O)	89.7	90.4	90.3	90.0	90.0	91.2
angle (O-Si-O)	109.5	109.4	109.5	109.5	109.4	109.4

*EXP (experimental results): kaolinite (Bish, 1993); lizardite (Laurora et al., 2011)

Table 3. Geometry optimization results for pyrophyllite and talc

Structural parameters	pyrophyllite [Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂]			talc [Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂]		
	ClayFF	DFT	EXP*	ClayFF	DFT	EXP*
<i>a</i>	5.15	5.20	5.16	5.29	5.33	5.29
<i>b</i>	8.99	9.04	8.97	9.19	9.23	9.17
<i>c</i>	9.66	10.17	9.35	9.04	10.20	9.46
α	90.3	92.5	91.2	89.7	90.3	90.5
β	97.6	100.6	100.5	96.2	98.0	98.7
γ	89.21	89.71	89.64	90.1	90.0	90.1
<i>d</i> (Al/Mg-O)	1.98	1.92	1.91	2.11	2.08	2.07
<i>d</i> (Si-O)	1.57	1.62	1.62	1.59	1.63	1.62
angle (O-Al/Mg-O)	90.4	90.5	90.4	90.0	90.3	90.0
angle (O-Si-O)	109.5	109.5	109.5	109.1	109.5	109.5

*EXP (experimental results): pyrophyllite (Lee and Guggenheim., 1981); talc (Perdikatsis, 1981)

될 수 있으며(Tunega *et al.*, 2012), 이는 또한 파 이로필라이트와 활석이 이루는 2:1 구조에서 *c* 축 방향으로 *t-o-t* 적층에 주로 반데르발스 힘이 작용하고 있음을 의미하기도 한다. Lee and Guggenheim (1981)의 XRD 실험에 의한 파 이로 필라이트의 *c* 축은 9.35 Å이지만, GGA를 사용한 DFT 계산에서는 *c* 축의 길이가 통상 실험결과 보

다 더 길게 계산된다: *c* = 10.106 Å (Refson *et al.*, 2003); *c* = 13.17 Å (Stackhouse *et al.*, 2001); 10.138 Å (Voora *et al.*, 2011). 이번 연구에는 사 용되지 않았지만, DFT-D (DFT with dispersion correction) 방법을 이용하여 층과 층 사이에 작용 하는 반데르발스 힘을 고려할 수 있다(Voora *et al.*, 2011). Voora *et al.* (2011)과 Tunega *et al.*

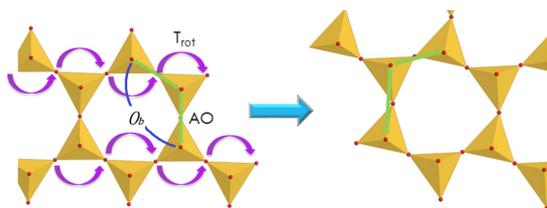


Fig. 2. Distortion of hexagonal cavities (SiO₄ tetrahedra) to ditrigoal cavities. See text for notation.

(2012)은 DFT-D 방법을 사용하여 실험값과 가까운 *c* 축 격자상수 값(9.33 - 9.41 Å)을 얻었다.

구조 뒤틀림 분석결과

연구대상이 되는 광물을 크게 삼팔면체광물(수활석, 리자다이트, 활석), 이팔면체광물(집사이트, 카올리나이트, 파이로필라이트)로 분류할 수 있다. 삼팔면체광물은 팔면체층에 양이온 결합 없이 모든 팔면체를 양이온(Mg)이 채우고 있는 반면, 이팔면체광물은 3개의 Al 팔면체 중 2개만 채워져 있는 구조를 가진다. 1:1 또는 2:1 광물의 팔면체층과 결합하고 있는 사면체층은 구조적 차이에 기인하여 거의 육각구조(삼팔면체 경우)를 가지거나 육각구조에서 크게 뒤틀린 구조(ditrigoal 대칭)를 갖는다(Franzini, 1969; McCauley and Newnham, 1971). 구조최적화된 광물 중 사면체와 팔면체가 결합하는 구조를 갖는 카올리나이트와 리자다이트, 파이로필라이트와 활석을 대상으로 사면체 및 팔면체의 구조적 뒤틀림 정도를 파악하였다. 이를 위해 Lee and Guggenheim (1981)이 사용한 3가지 파라미터를 이용하였다: 1) (001)면의 사면체의 회전정도(T_{rot})와 이로 인한 사면체의 꼭지점 산소끼리의 거리(AO) 변화(Fig. 2); 2) 사면체층 두께(T_d); 3) 팔면체층의 flattening (층두께가 얇아짐)에 따른 평균 팔면체 각도(ψ). 각 파라미터에 대한 계산식은 다음과 같다.

$$T_{rot} \text{ (deg)} = \frac{1}{2} [120^\circ - (O_b - O_b - O_b \text{ angle})] \quad (9)$$

$$AO \text{ (Å)} = \frac{2}{3^{1/2}} e_{tet} \cos(T_{rot}) \quad (10)$$

, $O_b - O_b - O_b$ 는 육각고리구조를 이루는 basal plane의 O원자가 이루는 각을 의미하며(Fig. 2), e_{tet} 는

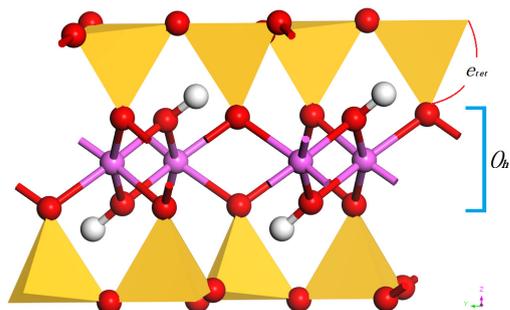


Fig. 3. Thickness of octahedral sheet(O_h) and O-O distance of tetrahedra(e_{tet}). H: white; O: red; Al: magenta; Al: yellow.

사면체를 이루는 능(O-O의 평균길이)을 의미한다(Fig. 3).

$$T_d \text{ (Å)} = \frac{[(\text{basal O의 평균 } z \text{ 좌표}) - (\text{apical O의 평균 } z \text{ 좌표})]}{\sin(180 - \beta)} \times c\text{-축 길이} \quad (11)$$

$$\psi \text{ (deg)} = \cos^{-1} \left(\frac{1}{2} O_h \div \text{평균 Al-O(OH) 거리} \right) \quad (12)$$

, $O_h = [(\text{"upper" O와 팔면체층의 OH의 평균 } z \text{ 좌표}) - (\text{"lower" O와 팔면체층 OH의 평균 } z \text{ 좌표})] \sin(180 - \beta) \times c\text{-축 길이}$ (Fig. 3)

사면체의 꼭지점 산소(apical oxygen)가 팔면체와 공유하며 결합할 때, 사면체는 어느 정도 회전(T_{rot})하여 각 꼭지점 산소간의 거리(e_{tet})가 변화하게 된다. 삼팔면체의 경우 사면체의 회전이 거의 없으나, 이팔면체의 경우 사면체가 무려 $\sim \pm 20^\circ$ 정도의 회전을 하며 결합한다(McCauley and Newnham, 1971). DFT와 분자역학 계산 모두, 실험결과와 마찬가지로 이팔면체 광물의 구조적 뒤틀림 정도가 삼팔면체 광물보다 더 크다는 결과를 보여주었다(Tables 4 and 5). 특히, 사면체 회전정도인 T_{rot} 값을 살펴보면, 이팔면체 계산결과 값이 삼팔면체 계산결과에 비해 더 큰 값을 가졌다. 이팔면체와 삼팔면체사이의 상대적인 뒤틀림 정도는 실험결과와 일치하나, 분자역학 계산(ClayFF) T_{rot} 결과는 실험값과 많은 차이를 보여주었다. 이팔면체 광물에서 회전각(T_{rot})이 카올리나이트의 경우 2.6° , 파이로필라이트의 경우 2.1° 로 실험값 보다 약 2배에서 5배 정도 작게 계산되었다. ClayFF는 층상광물

Table 4. Structural distortion parameters calculated in 1:1 minerals, kaolinite and lizardite

parameter	kaolinite			lizardite		
	ClayFF	DFT	EXP*	ClayFF	DFT	EXP*
T_{rot} (deg)	2.6	5.7	7.1	0.8	1.6	3.6
AO (Å)	2.97	3.05	3.02	2.99	3.08	3.05
T_d (Å)	2.34	2.82	2.21	2.02	2.18	2.16
ψ (deg)	55.4	57.6	57.6	55.9	58.4	59.1
O_h (Å)	2.21	2.06	2.05	2.32	2.18	2.17

*kaolinite (Bish, 1993); lizardite (Laurora et al., 2011)

Table 5. Structural distortion parameters calculated in 2:1 minerals, pyrophyllite and talc

parameter	pyrophyllite			talc		
	ClayFF	DFT	EXP*	ClayFF	DFT	EXP*
T_{rot} (deg)	2.1	8.1	10.2	1.4	1.8	1.7
AO (Å)	2.96	3.03	3.00	3.02	3.10	3.09
T_d (Å)	2.02	2.17	2.15	2.04	2.23	2.2
ψ (deg)	56.1	54.9	57.1	57.1	59.5	59.7
O_h (Å)	2.21	2.21	2.08	2.31	2.11	2.08

*pyrophyllite (Lee and Guggenheim, 1981); talc (Perdikatsis, 1981)

의 격자상수는 잘 재현하지만 광물 내부의 구조적 뒤틀림 정도는 DFT에 비하여 잘 반영하지 못한다는 것을 알 수 있다. 이상적인 대칭을 가지는 팔면체는 54.73°의 각(ψ)을 가지는데, 이번 DFT로 계산된 광물은 약 57 - 58°의 ψ 을 보여준다. 이는 팔면체층이 정팔면체 대칭구조가 아니라 약 [001] 방향으로 살짝 눌려진 구조를 띠고 있으며, 이는 두께(O_h) 비교에도 나타난다. 파이로필라이트의 ψ 과 O_h 값은 카올리나이트, 리자다이트, 활석에 비하여 실험값과 큰 차이를 보였는데, 이는 위에서 언급한 c 축을 정확히 계산하지 못한 결과에 기인한다.

파이로필라이트 수산기 구조

1:1 광물인 리자다이트와 카올리나이트는 c 축 방향으로 사면체의 산소와 팔면체의 수산기가 강한 수소결합을 하고 있기 때문에 수산기의 위치와 배열상태는 거의 결정되어 있다. 활석의 경우 삼팔면체 광물로 팔면체층이 2가 양이온으로 빈 공간

없이 모두 채워져 있으며, 수산기가 수직적으로 분포한다. 그러나 파이로필라이트의 이팔면체 광물로 수산기에 대한 실험값이 없을 뿐만 아니라(Lee and Guggenheim, 1981), 그 배열상태에 대한 경우의 수가 있을 것으로 판단되어 이를 조사하였다.

따라서 이번 연구에서는 수산기가 (001)면과 어느 정도의 각을 이루고 있는지를 알아보기 위해 수산기 가질 수 있는 다양한 방향과 각도를 임의로 설정한 다음 구조최적화를 실시하였다. 우선 수소를 제외한 모든 원소와 격자의 위치를 구조최적화된 값에 고정 시키고, 수산기와 (001)면과 이루는 각과 방향을 총 6가지의 경우에 대하여 구조최적화를 실시하였다(Fig. 4): case 1은 최초 구조최적화 했을 때의 방향은 같으나, (001)면과 이루는 각이 77.5°인 경우; case 2는 팔면체를 기준으로 상부 수산기가 이루는 각이 42.5°이지만 하부 수산기의 방향은 반대 방향을 이루고 있으며 그 각은 14.3°인 경우; case 3는 역시 수산기 배열방향은 같으나 (001)면과 이루는 각은 4.9°인 경우; case 4의 경우 수산기 배열방향은 같으나 팔면체 내부로

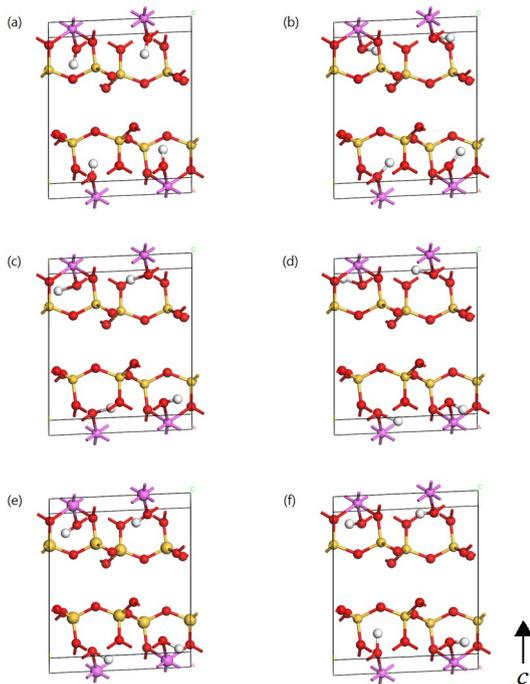


Fig. 4. Tested initial configurations of OH groups in pyrophyllite (a-case 1; b-case 2; c-case 3; d-case 4; e-case 5; f-case 6).

배열이 되는 형태로 -26.3° 인 경우; case 5는 팔면체를 기준으로 상부 수산기는 팔면체 내부로 배열되나, 하부 수산기는 원래의 방향성을 갖으며 31.3° 의 각을 이루고 있는 경우; case 6은 모든 수소 원자를 개별적으로 고려하여 각 위치에 따라 (001)면과 이루는 각이 H1: 93.9° , H2: 7.7° , H3: -6.4° , H4: -4.4° 로 설정하여 계산하였다. Giese (1973)와 Teppen *et al.* (1997)은 각각 electrostatic model과 valence force field model 통해 수산기가 *a-b* 평면과 이루는 각이 각각 26° 와 0° 로 계산하였다.

구조최적화 결과, 처음 주어진 각도와 방향과는 상관없이 양자역학적 계산과 분자역학적 계산 모두 일정한 각과 방향을 보여주었다. 양자역학적 계산결과로 얻어낸 (001)면과 이루는 각은 case 1: 25.8° , case 2: 25.2° , case 3: 25.8° , case 4: 25.4° , case 5: 25.8° case 6: 26.1° 로 약 $25 - 26^\circ$ 사이의 각을 이루며 배열되었다. 그런데 분자역학적 계산 결과로 얻어낸 값은 각각 34.1° , 36.4° , 36.5° , 35.4° , 36.0° , 36.3° 로 양자역학계산 결과와 무려 10° 이상의 차이를 보였다. 수산기의 방향성은 수

산기의 프로톤과 사면체에 존재하는 Si 양이온 간에 작용하는 척력에 의해 결정된다고 가정하면 (Giese, 1973), 10° 이상의 큰 각은 ClayFF에서는 그 척력이 DFT이 비하여 매우 작게 계산된 결과라 할 수 있다. 이번 연구에서 DFT로 예측한 결과는 기존의 계산 결과와도 일치한다. DFT-LDA를 사용하여 계산한 Bridgeman *et al.*(1996)은 (001)면과 수산기가 이루는 각이 22.23° 로 계산하였고, Stackhouse *et al.* (2001)는 $26 \pm 3^\circ$, Refson *et al.* (2003)은 수산기의 각은 $25 - 26^\circ$ 사이 값을 갖는다고 계산하였다.

결론

김사이트와 수활석, 카올리나이트와 리자다이트 그리고 파이로필라이트와 활석과 같은 이팔면체와 삼팔면체 층상규산염광물을 각각 분자역학적 방법과 양자역학적 계산 방법으로 구조최적화를 실시하였다. 분자역학적 방법을 통한 계산은 점토광물 연구에 널리 사용되는 ClayFF force field를 이용하였고, 양자역학적 방법을 통한 계산 방법은 DFT 이론을 바탕으로 한 일반화된 물매근사(GGA)를 사용하여 제1원칙 계산을 실시하였다. 격자상수에 대해선 DFT 계산 결과가 상대적으로 조금 높은 오차율을 보였으며 이는 양자역학적 계산 과정에 있어서 반데르발스 결합에 대하여 정확하게 계산하지 못하는 결과로 설명된다. 층상광물의 구조적 뒤틀림(structural distortion) 정도는 DFT와 ClayFF 계산 모두 이팔면체 광물 보다 삼팔면체 광물에서 더 큰 뒤틀림을 보였으나, 실험값과 비교했을 때, ClayFF는 구조 뒤틀림을 묘사하는데 매우 큰 오차율을 보였다. 파이로필라이트 수산기가 (001)면과 이루는 방향각은 두 방법에서 약 10° 의 큰 차이를 보였다. 이번 연구에서는 전산광물학이 점토광물 수산기 연구에 신뢰성 높은 연구방법으로 사용될 수 있음을 보여 주었으며, 궁극적인 연구목표인 점토광물 팔면체의 수산기와 층간에 흡착된 양이온 간의 상호작용에 대한 연구를 진행 중이다. 양이온의 종류에 따라서 수산기의 위치와 배열이 어떻게 변화하는지를 조사함으로써, 실험만으로 규명하기 어려운 양이온 흡착에 대한 수산기의 역할을 규명하려한다. 양이온의 동형치환에 의한 수산기의 위치 및 O-H vibrational frequency 변화 계산결과와 또한 적외선 분광분석 해석에도 도움이 될 것으로 기대된다.

사 사

이 논문은 2014년도 강원대학교 학술연구조성비(과제 번호-120140436)와 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2013R1A1A1004657)을 일부 받아 수행되었다. DFT 계산에 조언을 주신 Keith Refson 박사께 감사드리며, 원고의 개선에 도움을 주신 익명의 심사자께도 진심으로 감사드린다.

REFERENCES

- Bish, D.L. (1993) Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K. *Clays and Clay Minerals*, 41, 738-744.
- Bridgeman, C.H., Buckingham, A.D., Skipper, N.T., and Payne, M.C. (1996) *Ab-initio* total energy study of uncharged 2:1 clays and their interaction with water. *Molecular Physics*, 89, 879-888.
- Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.J., Refson, K., and Payne, M.C. (2005) First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie*, 220, 567-570.
- Cygan, R.T. (2001) Molecular modeling in mineralogy and geochemistry. *Modelling in Mineralogy & Geochemistry*, 42, 1-28.
- Cygan, R.T., Liang, J., and Andrey, G.K. (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.
- Cygan, R.T., Romanov, V., and Myshakin, E. (2012) Molecular simulation of carbon dioxide capture by montmorillonite using an accurate and flexible force field. *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 13079-13091.
- Ewald, P.P. (1921) The computation of optical and electrostatic lattice potentials. *Annals of Physics*, 64, 253.
- Francis, G.P. and Payne, M.C. (1990) Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2, 4395-4404.
- Franzini, M. (1969) The A and B mica layers and the crystal structure of sheet silicates. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 21, 203-224.
- Giese, R.F. (1973) Hydroxyl orientation in pyrophyllite. *Nature Physical Science*, 241, 151-151.
- González, M.A. (2011) Force fields and molecular dynamics simulations. *Collection SFN*, 12, 169-200.
- Kohn, W. and Hohenberg, P. (1964) Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136, B864-B871.
- Kohn, W. and Sham, L.J. (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140, A1133-A1138.
- Laurora, A., Brigatti, M.F., Malferrari, D., and Galli, E. (2011) The crystal chemistry of lizardite-1T from north apennines ophiolites near modena, italy. *Canadian Mineralogist*, 49, 1045-1054.
- Lee, J.H. and Guggenheim, S. (1981) Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc. *American Mineralogist*, 66, 350-357.
- McCauley, J.W. and Newnham, R.E. (1971) Origin and prediction of ditrigonal distortions in micas. *American Mineralogist*, 56, 1626-1638.
- Mookherejee, M. and Stixrude, L. (2006) High-pressure proton disorder in brucite. *American Mineralogist*, 91, 127-134.
- Murray, H.H. (2000) Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17, 207-221.
- Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868.
- Perdikatsis, B. (1981) Strukturverfeinerung am talk $Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 156, 177-186.
- Refson, K., Park, S., and Sposto, G. (2003) Ab initio computational crystallography of 2:1 clay minerals: 1. pyrophyllite-1Tc. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 13376-13383.
- Saalfeld, H. and Wedde, M. (1974) Refinement of the crystal structure of gibbsite, $Al(OH)_3$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 139, 129-135.
- Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S., Soper, A.K., and Greathouse, J.A. (1999) Surface geochemistry of the clay minerals. *National Academy of Sciences Colloquium*, 96, 3358-3364.
- Stackhouse, S., Coveney, P.V., and Sandre, E. (2001) Plane-wave density functional theoretic study of formation of clay-polymer nanocomposite materials by self-catalyzed in situ intercalative polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 11764-11774.
- Teppen, B.J., Rasmussen, K., Bertsch, P.M., Miller, D.M., and Schäfer, L. (1997) Molecular dynamics modeling of clay minerals. 1. gibbsite, kaolinite, pyrophyllite, and beidellite. *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 1579-1587.

- Thompson M. and Ukrainczyk L. (2002) Soil Mineralogy with Environmental Applications. SSSA Book Series, 7, 431-466.
- Tunega, D., Bučko, T., and Zaoui, A. (2012) Assessment of ten DFT methods in predicting structures of sheet silicates: Importance of dispersion corrections. *Journal of Chemical Physics*, 137, 1-8.
- Vanderbilt, D. (1990) Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41, 7892-7895.
- Voora, V.K., Al-Saidi, W.A., and Jordan, K.D. (2011) Density functional theory study of pyrophyllite and M-montmorillonites (M = Li, Na, K, Mg, and Ca): Role of dispersion interactions. *Journal of Physical Chemistry A*, 115, 9695-9703.
- Yi, Y.S. and Lee, S.K. (2014) Quantum chemical calculations of the effect of Si-O bond length on X-ray raman scattering features for MgSiO₃ perovskite. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 27, 1-15 (in Korean with English abstract).

Received November 26, 2014, Revised December 10, 2014, Accepted December 16, 2014, Responsibility Editor: JeongJin Kim