

점토광물 컴퓨터 시뮬레이션: 분자모델링 연구

손상보 · 권기덕*

강원대학교 자연과학대학 지질학과 지구분자과학연구실

* 교신저자: kkwon@kangwon.ac.kr

● 서론

약 4천여 종의 광물 가운데 점토광물(clay minerals)처럼 다양한 분야에 응용되는 광물은 없다. 현재 점토광물은 방사핵종으로 오염된 토양 복원이나 차세대 방사성폐기물 처리장(nuclear waste repository) 건설에서 방사핵종의 확산을 제어하는 물질로 고려될 뿐만 아니라(Grambow, 2016; Marry *et al.*, 2008), 이산화탄소의 지중저장(geological CO₂ storage)에서 저장시설의 안정성을 결정짓는 덮개암(caprock)의 주요 광물로 알려져 있다(Benson *et al.*, 2008; Romanov *et al.*, 2010). 점토광물은 또한 의약품, 코팅막, 고분자 나노복합체, 오일/가스 드릴링 유체 및 촉매 제조 등 광범

위한 분야에서 응용되고 있다(김형중과 오제민, 2016; 이상수 외, 2007; Harvey *et al.*, 1996). 이런 다양한 응용성으로 점토광물에 대한 응용과학(applied science) 및 기초과학(basic science) 연구가 동시에 활발히 진행되고 있다.

점토광물의 다양한 응용성은 그 독특한 결정구조에서 기인한다. 점토광물은 팔면체층과 사면체층이 샌드위치 형태로 적층된 층상형 규산염광물로써, 그 크기는 마이크로미터(micrometer) 수준을 가진다(Sposito *et al.*, 1999). 팔면체층이나 사면체층 안에서의 랜덤한 양이온 치환은 점토광물 내에 구조적 전하(structural charge)를 일으키고, 운모(micas)와는 달리 이 구조적 전하는 점토광물 층간에 이온이나 물 분자가 들어갈 수 있게 하여 나노(nanometer)사이즈 포

어(pores)를 형성하게 한다. 미세한 입자크기와 나노 포어(nano pores)는 점토광물로 하여금 매우 넓은 표면적(surface areas)을 가지게 하고, 이는 점토광물의 대표적인 거시적(macroscopic) 성질인 흡착력(adsorption capacity), 유변성(rheology), 팽윤성(swelling)을 갖게 한다. 즉, 점토광물의 거시적 물성은 분자수준(molecular scale)의 기작으로 이해할 수 있다. 따라서 점토광물의 물리화학적 성질에 대한 분자수준의 연구는 점토광물의 특성을 극대화하여 응용하는데 매우 중요한 기초지식을 제공할 수 있다.

최근 컴퓨터를 사용하는 분자모델링(molecular modeling) 연구방법은 점토광물을 분자수준으로 이해하는 데 크게 기여하고 있다. 물론, 분광분석 실험과 전자현미경 실험이 많은 정보를 제공하고 있지만, 결정도가 낮고 입자 사이가 작음으로 인해 점토광물의 여러 성질들이 여전히 실험만으로는 분석하기가 매우 어렵다. 원자 수준(atomistic level)의 분자모델링은 실험데이터 해석에 상호보완적인 표준 연구방법으로 이용되고 있으며, 새로운 이해나 발견을 이끌어내기도 한다. 여기에서는 분자모델링 연구방법과 이를 점토광물에 적용한 몇몇 연구결과를 간략히 소개한다.

분자모델링(molecular modeling)

물성을 분자-나노 스케일 관점에서 해석하는 연구는 기존 거시적인 성질을 설명할 수 있거나 물질의 새로운 물성을 규명하고 신(新) 물질을 제조하는 데 기본 지식으로 사용되고 있다(Hochella Jr, 2008). 최근 실험기기들의 발전에 따라 점토광물 및 나노 물질처럼 작은

입자에 대한 다양한 물리화학적 현상이 밝혀졌지만, 아직 많은 현상들에 대한 메커니즘을 규명하는데 한계가 존재한다. 이를 보완하기 위한 연구 방법인 분자모델링은 점토광물과 같은 작은 입자에서 일어나는 반응기작과 성질을 원자 수준에서 이해할 수 있게 해준다.

컴퓨터를 사용하는 분자모델링은 상대적으로 실험실에서 재현하기 힘든 실험조건(예, 높은 압력, 온도)을 손쉽게 재현할 수 있다. 또한 실험에 필요한 샘플준비, 전처리과정과 같은 절차를 생략 또는 간소화할 수 있어 시간대비 연구효율을 극대화시킬 수 있다. 과거에는 분자모델링을 하려면 컴퓨터 프로그래밍에 대한 상당한 지식이 필요하였지만, 최근에는 계산 소프트웨어 및 그래픽 인터페이스의 개발로 프로그래밍에 대한 기본 지식만으로도 쉽게 사용할 수 있게 되었다. 물론, 모델링하는 시스템의 크기(model size)와 반응 시간(time scale)은 실제 실험에 비하여 여전히 제한적이지만, 빠르게 발달하는 컴퓨터의 성능 및 알고리즘 개발은 위와 같은 단점을 보완하고 있다.

분자모델링 방법은 다음 과정들로 진행된다(그림 1). 계산하려고 하는 시스템에 해당하는 원자 수준의 구조모델(structural model)을 준비하는 과정, 구조모델 내의 원자들 사이의 상호작용을 계산하여 실험과 관련된 물성을 계산하는 과정, 그리고 계산 결과를 분석하는 과정으로 나눈다. 원자들 사이의 상호작용을 계산하는 방법에는 주로 밀도범함수이론(density functional theory)과 클래식 분자동역학(classical molecular dynamics simulation) 시뮬레이션이 사용된다. 광물학에서 분자모델링 적용에 대한

자세한 내용은 “Molecular modeling theory: application in the geosciences”(Cygan and Kubiki, 2001)에서 찾아볼 수 있다. 아래는 위의 두 가지 방법에 대하여 간단하게 정리하였다.

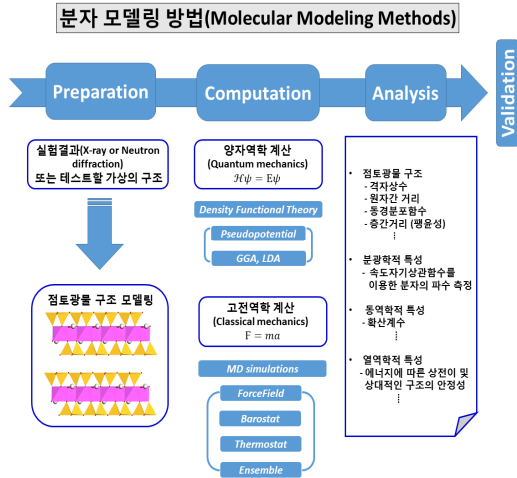


그림 1. 분자모델링 과정을 나타내는 모식도.

밀도범함수이론(Density Functional Theory)

밀도범함수이론은 재료과학 및 광물학 연구에 가장 널리 사용되는 양자역학(quantum mechanics) 계산방법이다. 양자역학에서는 화학 반응에 직접적으로 관여하고 물성을 결정하는 전자(electron)에 대한 슈뢰딩거(Schrödinger) 파동방정식 해를 구함으로써 물질의 본질을 이해한다. 슈뢰딩거 파동방정식은 실험데이터에 의존하거나 가변변수(adjustable parameters)를 사용하지 않기 때문에, 양자역학 계산방법을 제 1원리(first principles 또는 ab initio) 계산방법이라고도 한다. 그러나, 다전자(many electrons)로 이루어진 시스템의 경우 전자들 간의 상호

작용 계산이 매우 복잡해서 슈뢰딩거 파동방정식의 해를 구하는 것이 불가능하거나 매우 어렵다. 현재까지도 양자역학 계산을 적용할 수 있는 시스템은 몇 개의 원자로 이루어진 분자나 작은 사이즈의 시스템에 국한되어 있다. 밀도범함수이론은 이런 다전자 시스템의 문제를 해결할 수 있는 대안으로 사용되고 있다.

밀도범함수이론은 1960년대 Hohenberg, Kohn, 그리고 Sham(Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965)에 의해 제안되었다. 밀도범함수이론에서는, 전자의 파동함수의 해를 구하는 대신, 전자밀도(electron density)를 이용하여 다전자체계의 바닥상태(ground state)에 해당하는 에너지를 계산한다. 밀도범함수이론이 광물과 같은 다전자 체계에 널리 사용되고 있는 주된 이유는 전자들 간의 복잡한 상호작용을 전자 하나와 나머지 전자들이 이루는 전자밀도 사이의 퍼텐셜에너지로 나타내기 때문에 파동함수의 해를 구하는 것보다 계산이 훨씬 간단하기 때문이다. 전자들 간의 교환/상관과 같은 전자 상호작용은 GGA(generalized gradient approximation)나 LDA(local density approximation)가 주로 사용된다. 점토팜물 연구에는 GGA가 많이 사용된다. 밀도범함수이론을 이용하여 점토팜물의 격자상수, 원자간 거리 등 광물구조와 탄성성질(elastic properties), 에너지, 전자 구조 등을 기본적으로 계산할 수 있다. DFT 계산 코드로는 CASTEP(Clark *et al.*, 2005), VASP(Kresse *et al.*, 1996), QUANTUM ESPRESSO(Giannozzi *et al.*, 2009) 등이 주로 사용 된다.

클래식 분자동역학시뮬레이션(Classical molecular dynamics simulation)

클래식 분자동역학시뮬레이션은 분자역학(molecular mechanics)을 기반으로 한다. 분자역학 계산방법은 양자역학과는 달리 전자를 고려하지 않고, 시스템의 전체 에너지를 전하를 띠는 원자 또는 이온들의 상호작용 에너지(쿨롱에너지, 반데르발스 에너지 등)로 나타낸다. 상호작용 에너지는 가변변수가 포함된 analytical 함수로 나타내며, 함수에 사용되는 특정 가변변수 세트를 force field라 한다. 따라서 에너지 계산 결과의 정확도는 가변변수의 질(quality)에 따라 결정될 수 있다. Force field는 통상적으로 기존의 실험 데이터 또는 양자역학 계산결과를 분석하여 설정된다. Force field의 사용으로 분자역학 계산은 양자역학 계산을 할 수 없는 수백~수천 개의 원자들로 구성된 큰 시스템에 대한 계산도 가능하다. 최근에 수행된 대부분의 점토광물 분자역학계산에는 clayFF(Cygan *et al.*, 2004) force field가 사용되었다.

클래식 분자동역학시뮬레이션은 분자역학을 기반으로 구한 시스템의 에너지로부터 원자 각각에 작용하는 힘을 계산하고, 이를 뉴턴의 운동방정식을 이용하여 시간에 따른 원자들의 위치와 속도를 계산한다. 주어진 온도와 압력 조건에서 계산한 위치와 속도로부터 원자들의 radial distribution 등 광물구조 뿐만 아니라 확산계수와 같은 동역학 정보를 얻을 수 있다. 클래식 분자동역학시뮬레이션에 대한 보다 자세한 정보는, Frenkel and Smit(2002)의 “Understanding molecular simulation” 등에서 찾아볼 수 있다. 분자동역학시뮬레이션연구를 위해 주로 사용되는 계산 코드로는 LAMMPS (Plimpton, 1995),

FORCITE(Accelrys, 2016), GROMACS(D. van der Spoel *et al.*, 2014) 등이 있다.

점토광물의 팽윤성

점토광물의 층간 사이에 물이나 유기물이 함유되면 층간거리가 늘어나 부피가 커지는 팽윤성은 점토광물이 가지는 대표적인 특성 중 하나이다. 점토광물의 팽윤성 정도는 구조 전하와 층간에 함유되어 있는 양이온의 종류 그리고 주변환경(습도, 온도, 압력)에 따라 다르다. 예를 들어, 층간에 K^+ 가 함유되어 있는 백운모나 일라이트(illite) 경우에는 팽윤성의 성질을 보여주지 않지만, Na^+ 가 함유된 몬모릴로나이트(montmorillonite)나 사포나이트(saponite)의 경우에는 팽윤성의 성질을 보인다. 또한, 주변의 습도가 높으면 층간에 함유되는 물 분자의 수가 많아서 점토광물의 층간거리가 커지고 따라서 부피가 증가한다. 층간에서 물 분자는 양이온을 수화시키면서 그 양에 따라 1~3 개의 층을 이룰 수 있다(Cases *et al.*, 1992).

그림 2는 300K, 0.1 MPa에서 몬모릴로나이트의 팽윤성을 연구한 분자동역학시뮬레이션 결과이다(Cygan *et al.*, 2012). 실험에서 측정된 몬모릴로나이트의 층간거리는 약 15 Å까지 증가하며, 물 분자의 크기를 고려했을 때 층간의 양이온을 중심으로 물 분자가 두 개의 층을 이루는 것으로 가정되어 왔다(Fu *et al.*, 1990)(그림 2). Cygan *et al.* (2012)의 분자동역학시뮬레이션 계산 결과는 기존에 물의 함량에 따른 몬모릴로나이트의 층간거리 증가를 완벽하게 재현하였으며, 단순 물 분자 크기로부터 유추한 가정(2개의 층)도 확인하였다. 분자동역학시뮬레이션은 몬모릴로나이트 층간 사이에는 3층의 물 분자 층도 가능함을 제시하였다.

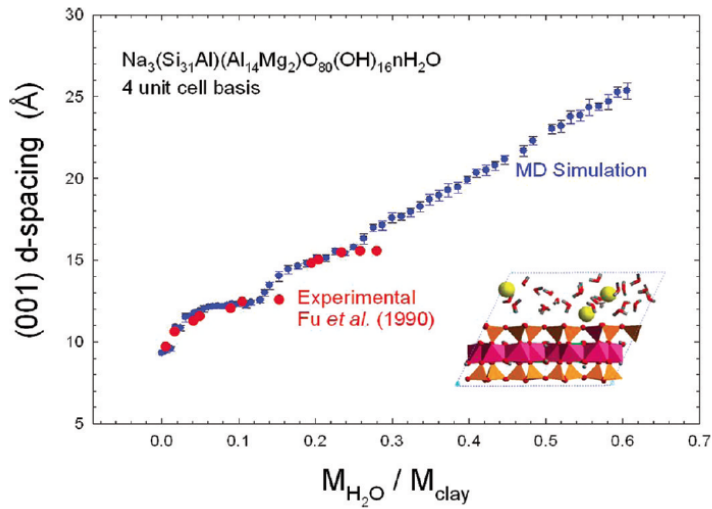


그림 2. 몬모릴로나이트 층간 물 함양에 따른 층간거리를 계산한 분자동역학 시뮬레이션 결과. [Reprinted with permission from Cygan *et al.*, (2012). Copyright 2012 American Chemical Society]

그림 3은 분자동역학시뮬레이션을 이용하여 얻은 Na-사포나이트(Na-saponite)의 층간 사이에 물 분자가 함유되어 있는 구조로, 분자동역학시뮬레이션이 점토광물을 얼마나 자세하고 정확하게 연구할 수 있는 지 보여준다. Na+사

포나이트의 층간 사이에 위치한 그래프는 Na⁺와 O²⁻, H⁺의 density profile로써, 수화된 Na⁺ 주변에 물분자가 층을 형성하고 있다는 것을 보여준다. 이 시뮬레이션 결과는 기존 X선 및 neutron 회절결과와 일치한다(Ferrage *et al.*, 2011).

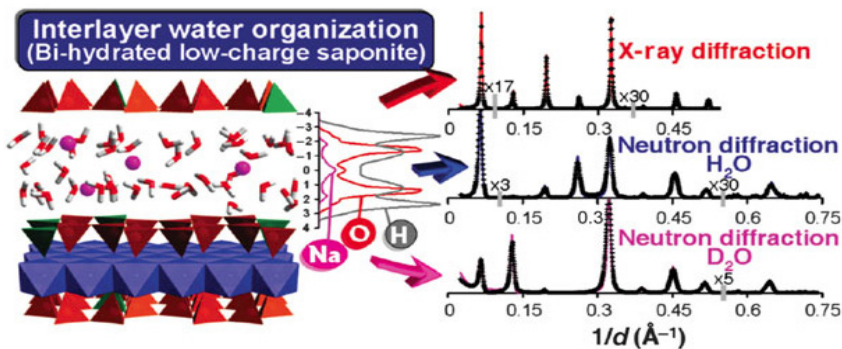


그림 3. 분자동역학시뮬레이션 결과로 얻은 saponite의 층간 Na와 물 분자가 층을 이루는 구조(좌: density profile; 우: X-ray 또는 neutron 회절 결과). [Reprinted with permission from Ferrage *et al.*,(2011) Copyright 2012 American Chemical Society]

점토광물 - 초임계 CO₂ 유체

고도의 산업화와 화석연료의 과도한 소비로 인해 증가하는 CO₂는 급격한 기후변화와 지구 온난화의 가속을 일으키고 있다. 대기로부터 배출되는 CO₂를 감소시키는 기술 개발은 여러 나라에서 이루어지고 있으며, 개발된 기술 가운데 포집한 CO₂를 해저 또는 지중에 초임계 유체상태로 저장하는 기술이 많은 관심을 받고 있다(Benson *et al.*, 2008). 점토광물은 지중에 저장한 CO₂가 밖으로 새는 것을 막아주는(sealing) 덮개암의 주요 광물이다. 특히, 최근 실험에서는 점토광물의 구조적 층간에 CO₂가 치운(intercalation)될 수 있음을 증명하였다(Cygan *et al.*, 2012). 이에 따라 CO₂가 점토 광물 층간에 존재할 때의 물성변화를 분자 스

케일 관점에서 이해하기 위한 연구의 필요성이 대두되어, 최근 분자동역학시뮬레이션 연구가 활발하게 진행되고 있다.

그림 4는 310K, 20 MPa에서 CO₂가 몬모릴로나이트 층간에 존재할 때를 계산한 분자동역학시뮬레이션 결과이다(Cygan *et al.*, 2012). 분자동역학에 의하면, Na-몬모릴로나이트 층간에 CO₂가 치운될 때, 층간 양이온 Na⁺은 CO₂와 평균적으로 4 배위수(coordination number)를 가지고, CO₂ 분자는 점토광물 층과 거의 평행하게 배열된다. 분자동역학시뮬레이션은 층간의 물 분자와 CO₂ 비율에 따라 몬모릴로나이트의 층간거리가 정량적으로 어떻게 변화하는지도 계산할 수 있다.

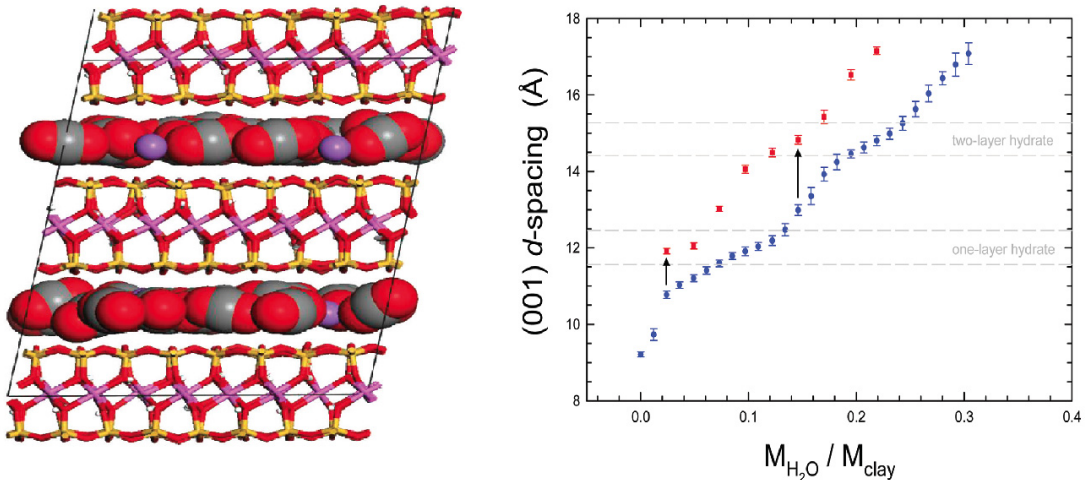


그림 4. (좌) 분자동역학시뮬레이션으로 얻은 CO₂가 치운된 몬모릴로나이트. (우) 분자동역학시뮬레이션으로 계산한 물-CO₂ 유체함양에 따른 몬모릴로나이트의 층간거리 변화(red dots = CO₂와 물 분자가 함께 치운된 경우; blue dots = 물 분자만 치운된 경우). [Reprinted with permission from Cygan *et al.*,(2012). Copyright 2012 American Chemical Society]

점토광물의 측면표면 구조

점토광물은 구조 내에서 이온 간의 동형치환으로 발생한 구조적 전하로 인해 양이온 흡착/교환 능력이 뛰어나다. 점토광물의 구조를 고려했을 때, 양이온이 흡착될 수 있는 부분은 층간(interlayer), 외부 기저표면(basal surface), 그리고 점토광물의 측면 부분(lateral edge surface)으로 나눌 수 있다. 층간과 기저표면에 대한 연구는 많이 진행되어 왔지만, 광물의 결합 깨짐으로 발생한 측면표면은 실험적 연구가 많은 제한을 받고 있으며, 원자 수준의 표면 구조 자체도 실험적으로 잘 알려져 있지 않다.

Newton and Kwon(2016)은 Na-몬모릴로나이트의 “AC” 측면 구조를 분자모델링을 통해 규명하는 연구를 실시하였다(그림 5). 분자동역학시뮬레이션에서 사용되는 ClayFF는 주로 bulk 광물이나 기저표면 연구에 사용되어 왔

고, 점토광물 측면 연구에 적합한 force field는 아직 몇몇 논문에서만 실험적으로 진행되어 왔다. 그러나, Newton and Kwon(2016)이 기존의 clayFF를 수정하여 DFT 계산과 함께 분자동역학시뮬레이션을 수행한 결과, 신뢰도가 높은 양자역학계산 결과와 일치하는 결과를 보여줌으로써 clayFF가 점토광물 측면연구에도 사용될 수 있는 가능성을 보여주었다. 양자역학계산이 신뢰성이 더 높지만 계산에 많은 시간이 걸리기 때문에 clayFF를 이용한 분자동역학시뮬레이션은 실험이나 DFT에서 테스트할 수 있는 가능성을 가진 여러 표면 구조를 제시할 수 있다는 데 큰 의미가 있다. Newton and Kwon(2016) 연구결과는 또한 측면표면에 흡착하는 금속 이온이나 유기물 연구에 분자동역학시뮬레이션이 활용될 수 있는 가능성을 제시하였다.

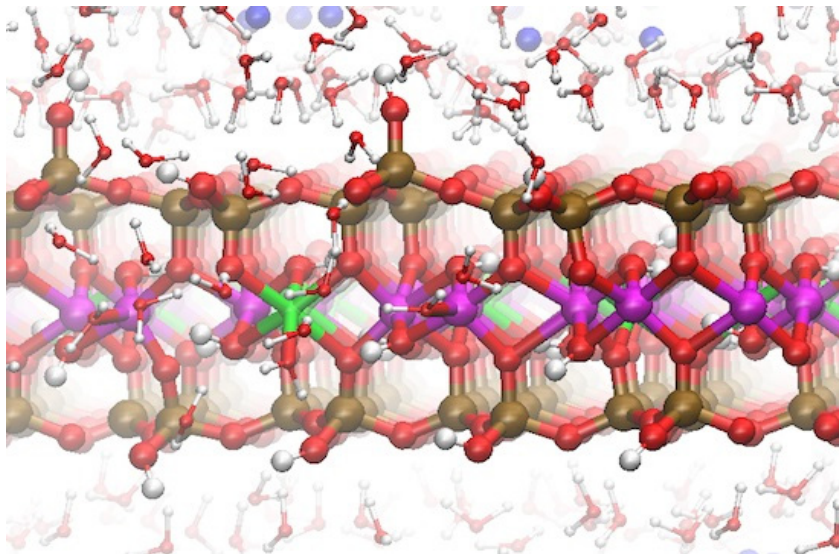


그림 5. 분자동역학시뮬레이션으로 계산한 Na-몬모릴로나이트의 측면표면(green=Mg; magenta=Al). [Reprinted with permission from Newton and Kwon (2016)]

● 결론

물질의 성질을 극대화시키기 위해서는 원자-분자 수준의 기작에 대한 근본적인 이해가 필요하다. 점토광물은 뛰어난 경제성과 그 유용성이 광범위하여 세계적으로 매년 많은 양이 소비되고 있다. 이에 따라 다양한 산업분야에서 점토광물에 대한 응용과학과 기초과학 연구가 진행되고 있으며, 그 중에서도 컴퓨터의 발달에 따라 새롭게 떠오르고 있는 분자모델링 연구 분야는 점토광물과 같은 나노물질을 원자 스케일 관점에서 연구하기에 최적화된 방법 중 하나이다. 분자모델링 연구를 통해 실제로 실험이 수행되기 전에 세워진 가설들을 평가하고 결과를 예측함으로써 새로운 연구방향을 제시할 수 있다. 또한 기존에 실험적으로 밝혀진 현상들의 메커니즘을 원자 스케일에서 연구하여 거시적으로는 볼 수 없었던 새로운 정보를 얻을 수 있을 것이며, 이는 점토광물 응용기술에서의 핵심적 지식이 될 수 있다.

원자 수준의 시뮬레이션은 주로 10-8 m와 10-9 sec 스케일의 시스템에 적합하기 때문에, 점토광물의 응집 또는 폴리머와 점토광물 사이 상호작용과 같은 현상(<10-5 m와 10-5 sec 스케일)을 연구하는 데 한계가 있다. 최근에는 4~5 개의 원자를 하나의 bead로 나타내어 계산하는 coarse-grained MD 시뮬레이션 방법이 사용되고 있다(Suter *et al.*, 2015). 각각의 원자를 다루지 않고 대신 몇몇 원자를 함께 하나의 그룹으로 다룸으로써 계산의 스케일을 높이는 원리이다. 이 방법은 고분자나 생화학 분야에서 많이 사용되어 왔지만, 점토광물 연

구에서는 최근에서야 멀티스케일 모델링 방법으로 응용되기 시작했다(Suter *et al.*, 2015). 앞으로도 DFT 양자역학 계산에서부터 원자수준의 MD 시뮬레이션 그리고 coarse-grained 시뮬레이션에 이르는 멀티 스케일의 분자모델링은 점토광물 연구에 중심적인 연구방법으로 사용될 것으로 기대한다.

● 사사

본 기술정보는 정부(미래창조과학부) 한국연구재단의 지원(NRF-2015R1A4A1041105)을 받아 작성되었다.

● 참고문헌

- 김형준, 오재민 (2016) 미래산업에 적용가능한 점토 화합물: 식품포장 및 환경개선, 한국광물학회지 29, 47-57.
- 이상수, 박민, 임순호, 김준경, 황진택 (2007) Nanoclay Polymer Nanocomposite의 개발 동향 및 응용, Polymer Science and Technology 18, 8-19.
- Accelrys, Inc. (2016) Forcite module. Materials Studio. San Diego.
- Benson, S. M., Cole, D. R. (2008) CO₂ sequestration in deep sedimentary formations. Elements 4, 325-331.
- Cases, J. M., Bérend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J. P., Thomas, F., Poirier, J. E. (1992) Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic

- montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. *Langmuir* 8, 2730-2739.
- Cygan, R. T., Kubicki, J. D. (Eds.). (2001). *Molecular modeling theory: Applications in the geosciences. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Vol. 42*, Mineralogical Society of America.
- Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I., Refson, K., Payne, M. C. (2005) First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 220, 567-570.
- Cygan, R. T., Liang, J., 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. N., Myshakin, E. M. (2012) Molecular simulation of carbon dioxide capture by montmorillonite using an accurate and flexible force field. *Journal of Physical Chemistry C* 116, 13079-13091.
- D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, and the GROMACS development team (2014) *GROMACS User Manual version 4.6.7*, www.gromacs.org.
- Ferrage, E., Sakharov, B.A., Michot, L.J., Delville, A., Bauer, A., Lanson, B., Grangeon, S., Frapper, G., Jiménez-Ruiz, M. and Cuello, G.J. (2011) Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 2. Toward a precise coupling between molecular simulations and diffraction data. *Journal of Physical Chemistry C* 115, 1867-1881.
- Frenkel, D., Smit, B. (2002) *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (2nd ed.). Academic, San Diego, CA.
- Fu, M. H., Zhang, Z. Z., Low, P. F. (1990) Changes in the properties of a montmorillonite-water system during the adsorption and desorption of water: hysteresis. *Clays and Clay Minerals* 38, 485-492.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I. and Dal Corso, A. (2009) QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter* 21, 395502.
- Grambow, B. (2016) Geological Disposal of Radioactive Waste in Clay. *Elements* 12, 239-245.
- Harvey, C. C., Murray, H. H. (1997) Industrial clays in the 21st century: a perspective of exploration, technology and utilization. *Applied Clay Science* 11, 285-310.
- Hochella, M. F. (2008) *Nanogeoscience: From*

- origins to cutting-edge applications. *Elements* 4, 373-379.
- Hohenberg, P., Kohn, W. (1964) Inhomogeneous electron gas. *Physical review* 136, B864.
- Kohn, W., Sham, L. J. (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review* 140, A1133.
- Kresse, G., Furthmüller, J. (1996) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B* 54, 11169.
- Marry, V., Rotenberg, B., Turq, P. (2008) Structure and dynamics of water at a clay surface from molecular dynamics simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics* 10, 4802-4813.
- Newton, A. G., Kwon, K. D., Cheong, D. K. (2016) Edge Structure of Montmorillonite from Atomistic Simulations. *Minerals*, 6, 25.
- Plimpton, S. (1995) Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics* 117, 1-19.
- Romanov, V., Howard, B.H., Lynn, R.J., Warzinski, R.P., Hur, T., Myshakin, E. M., Lopano, C.L., Voora, V.K., Al-Saidi, W.A., Jordan, K.D. Cygan, R.T., (2010) CO₂ interaction with geomaterials. 2010 American Geophysical Union Fall Meeting (Abstracts), San Francisco, CA, Dec 13-17, 01.
- Sposito, G., Skipper, N. T., Sutton, R., Park, S. H., Soper, A. K., Greathouse, J. A. (1999) Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96, 3358-3364.
- Suter, J.L., Groen, D., Coveney, P.V. (2015) Chemically specific multiscale modeling of clay-polymer nanocomposites reveals intercalation dynamics, tactoid self-assembly and emergent materials properties. *Advanced Materials* 27, 966-984.