

## Faujasite 제올라이트의 CO 흡착에 대한 양자화학적 연구

박두선 · 이종렬\* · 김종택\*\*

대성산소(주) 대성저온연구소

\*산업과학기술연구소

\*\*경북대학교 공업화학과

(1989년 4월 24일 접수, 1989년 7월 4일 채택)

## Quantum Chemical Study of Interactions of CO Molecules with Faujasite Zeolites

Doo Seon Park, Jong Ryul Lee\*, and Jong Taik Kim\*\*

Cryogenic Research Institute Dae Sung San So Co., Ltd.

\*Research Institute of Science and Technology

\*\*Department of Industrial Chemistry, Kyungpook University

(Received 24 April 1989; accepted 4 July 1989)

### 요 약

여러 가지 양이온이 교환된 faujasite type 제올라이트와 CO 분자간의 상호작용과 제올라이트의 전자구조를 교환된 양이온의 종류, 제올라이트 골격 내의 Si/Al의 비에 따라 양자화학적 방법의 하나인 CNDO/2법을 사용하여 계산하였다.

제올라이트 골격 내의 전자밀도는 Si/Al의 비가 감소할수록 증가하였으며, T-O간의 결합차수는 Si/Al의 비가 감소함에 따라 전반적으로 감소하였다.

제올라이트에 교환되어 있는 양이온과 CO간의 상호작용은 양이온의 정전기적 장의 세기와 밀접한 관계가 있었으며,  $\text{Be}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^{+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{H}^{+}$ 의 순서이었다. 제올라이트에 CO가 흡착되면 CO의 C-O간 결합차수는 증가하였으며, 이것은 IR결과와 좋은 상관관계를 나타내었다.

**Abstract**—The CNDO/2 method was used to investigate the electronic structure and the interaction of CO molecules with the exchanged cations in the zeolites which have various Si/Al ratios.

The electron densities of zeolites increased and the bond orders of T-O generally decreased with decreasing the Si/Al ratio. The strength of bond between CO molecules and the exchanged cations in the zeolites increased in the following order:  $\text{H}^{+} < \text{Na}^{+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Li}^{+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Be}^{2+}$ . The interaction strength increased obviously with the electrostatic field of cations. The C-O bond orders of CO molecules interacting with the exchanged cations in the zeolites increased compared to those of free CO molecule. This was in a good agreement with IR results.

### 1. 서 론

제올라이트는 흡착제로써 뿐만 아니라 촉매용 담체로

도 중요하여 많은 연구가 수행되어져 왔다[1, 2].

최근들어 CO 가스를 원료로 하는 CI 화학공업에서 촉매용 담체나 제철공정에서 발생하는 부생가스 중 CO

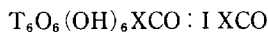
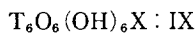
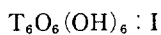
가스를 선택 흡착분리하는 흡착제로 제올라이트가 많이 이용되고 있다. 이와 같은 담체 및 흡착제로 제올라이트를 사용할 때 CO 가스와 제올라이트간의 interaction이 제올라이트 골격 내의 Si/Al의 비, 교환된 양이온의 종류 등에 어떻게 영향을 받는지에 대하여 양자화학적 방법의 하나인 CNDO/2법을 사용하여 살펴본다. 또한 계산으로부터 얻어진 CO의 C-O 간 결합차수는 문헌으로부터의 IR data와 상관관계를 조사하였다.

## 2. 모델 및 계산

계산에 사용된 제올라이트의 모델은 S6R(Single 6 ring)으로서 faujasite type의 S(II) Site에 해당된다(Fig. 1a).

제올라이트에 교환되어 있는 양이온은 1가 이온이  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ 이었고, 2가이온은  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ 이었다.

이들 모델의 분자식과 기호는 다음과 같이 정의하였다.



여기서 T는 Tetrahedral Si 또는 Al을 나타내며, X는 제올라이트에 교환되어 있는 양이온을 뜻한다.

위의 모델에 대한 기하학적 구조와 각 원자에 대한 numbering은 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 CO 분자는 6개의 T 원자가 이루는 평균 평면을 관통하는 축상에 위치하며 CO의 각 원자에 붙인 번호는 Fig. 1의 (b)와 같다.

제올라이트 골격에 대한 기하학적 파라미터는 X-ray

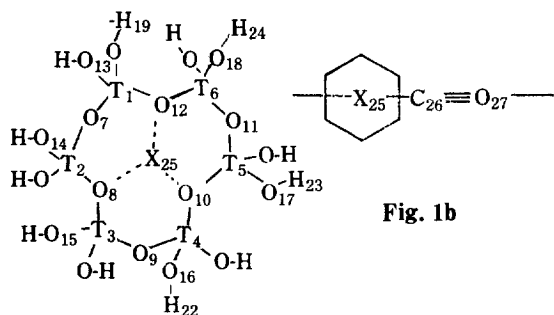


Fig. 1a. Schematic depiction of cluster I with their numbering: X stands for the cations located in the  $S_{II}$  cationic site, T stands for Si or Al atoms.

data에서 얻은 값으로  $Si-O=1.61$ ,  $Al-O=1.75\text{\AA}$ ,  $<O-T-O=109.5$ 이었으며, 이들 값을 계산하는 동안 고정하여 사용하였다. 그 외에 O-H의 길이는 CNDO/2 계산으로 최적화된 값으로  $Si-O-H$ 에서는  $1.025\text{\AA}$ ,  $Al-O-H$ 에서는  $1.035\text{\AA}$ 를 사용하였다. 여기서 H 원자는 termination을 위한 수단으로 사용하였다.

제올라이트 골격 내의 Si/Al비는 Fig. 1의 Cluster I에서 T 원자를 Al로 치환하여 다음과 같이 변화시켰다.

| Si/Al | 1          | 2      | 5  | $\infty$ |
|-------|------------|--------|----|----------|
| Al 원자 | T2, T4, T6 | T3, T6 | T6 |          |

CO 분자의 C-O 결합길이도 CNDO/2 계산으로 최적화된 값인  $1.191\text{\AA}$ 를 사용하였고, CO 분자가 제올라이트를 interaction 할 때의 C-O 결합 길이는 역시 최적화된 값을 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 제올라이트의 전자구조

여러 가지 양이온이 교환된 Cluster I, IX 및 CO가 흡착된 Cluster IXCO의 각 원자에 대한 전자밀도를 Si/Al비에 따라 Table 1-6에 나타내었다. Table 1-6에 있는 숫자 1-27은 Fig. 1a에 있는 각 원자에 매겨져 있는 번호를 뜻한다. 모든 경우에 대하여 Al의 전자밀도는 Si의 그것보다 कम을 알 수 있다(Less positive). Table 1에서 맨 첫세열의 것은 Si/Al의 비가  $\infty$ , 즉 모든 T가 Si일 때이다. 제2열은 Si/Al의 비가 5, 즉 6개의 T 중 하나가 Al일 때이다.

제올라이트 골격 내의 T 원자가 Al로 동형 치환되면 다른 Si 원자의 전자밀도는 증가(Less positive)하는 데, 이것은 Al 원자의 치환으로 인하여 골격 내의 negative charge가 풍부해졌기 때문이다. 이러한 현상은 Table 1의 제2열 및 Table 2, 3의 제1열을 보면 알 수 있듯이 Si/Al비가 감소할수록, 즉 Al의 양이 많아질수록 골격 내의 Si 원자의 전자밀도는 증가한다. 즉 Si의 전자밀도는 Si/Al= $\infty$ 일 때 1.66에서 Si/Al의 비가 5, 2, 1일 때 각각 1.64, 1.53, 1.45로 증가(Less positive)하였다.

### 3-2. 제올라이트의 결합차수

여러 가지 양이온이 교환된 Cluster I, IX 및 CO가 흡착된 IXCO의 각 원자간의 결합차수를 Si/Al의 비

**Table 1. CNDO/2 atomic charges, q, for interaction of CO molecules with cluster I-X (Si/Al = 5)**

|       | I <sup>a)</sup> | I      | I H    | I HCO  | I Li   | I LiCO | I Na   | INaCO  |
|-------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| q( 1) | 1.6584          | 1.5580 | 1.6898 | 1.6789 | 1.6702 | 1.6618 | 1.5953 | 1.5951 |
| q( 2) | 1.6584          | 1.6322 | 1.6601 | 1.6587 | 1.6885 | 1.6896 | 1.6491 | 1.6498 |
| q( 3) | 1.6584          | 1.6396 | 1.6569 | 1.6572 | 1.6940 | 1.6939 | 1.6558 | 1.6558 |
| q( 4) | 1.6584          | 1.6283 | 1.6456 | 1.6476 | 1.6924 | 1.6901 | 1.6473 | 1.6472 |
| q( 5) | 1.6584          | 1.5462 | 1.5801 | 1.5768 | 1.5926 | 1.5950 | 1.5765 | 1.5776 |
| q( 6) | 1.6584          | 1.3594 | 1.3416 | 1.3249 | 1.3752 | 1.3805 | 1.3479 | 1.3502 |
| q( 7) | -.7227          | -.7448 | -.7217 | -.7151 | -.7112 | -.7240 | -.7414 | -.7432 |
| q( 8) | -.7519          | -.7237 | -.7605 | -.7808 | -.7481 | -.7182 | -.7495 | -.7409 |
| q( 9) | -.7227          | -.7354 | -.7240 | -.7184 | -.6939 | -.7027 | -.7286 | -.7296 |
| q(10) | -.7519          | -.7327 | -.7669 | -.7875 | -.7756 | -.7457 | -.7630 | -.7552 |
| q(11) | -.7227          | -.6836 | -.7005 | -.6926 | -.6171 | -.6280 | -.6592 | -.6582 |
| q(12) | -.7519          | -.7076 | -.5189 | -.5639 | -.6972 | -.6648 | -.7163 | -.7058 |
| q(13) | -.5997          | -.5985 | -.5826 | -.5800 | -.5917 | -.5964 | -.5918 | -.5922 |
| q(14) | -.5997          | -.6012 | -.5951 | -.5927 | -.5914 | -.5954 | -.5940 | -.5947 |
| q(15) | -.5997          | -.6024 | -.5986 | -.5966 | -.5924 | -.5964 | -.5952 | -.5963 |
| q(16) | -.5997          | -.6000 | -.5972 | -.5949 | -.5892 | -.5938 | -.5930 | -.5940 |
| q(17) | -.5997          | -.6021 | -.5982 | -.5967 | -.5945 | -.5986 | -.5954 | -.5962 |
| q(18) | -.5997          | -.6014 | -.5871 | -.5853 | -.5928 | -.5979 | -.5900 | -.5908 |
| q(19) | .1392           | .1020  | .1743  | .1766  | .1445  | .1394  | .1339  | .1323  |
| q(20) | .1392           | .1175  | .1501  | .1515  | .1535  | .1486  | .1458  | .1439  |
| q(21) | .1392           | .1219  | .1415  | .1425  | .1561  | .1515  | .1488  | .1470  |
| q(22) | .1392           | .1770  | .1369  | .1378  | .1530  | .1486  | .1460  | .1443  |
| q(23) | .1392           | .1015  | .1240  | .1251  | .1359  | .1311  | .1322  | .1306  |
| q(24) | .1392           | .0282  | .0695  | .0700  | .0578  | .0535  | .0571  | .0557  |
| q(25) | —               | —      | .1429  | .2339  | .1928  | -.1162 | .4760  | .3064  |
| q(26) | —               | —      | —      | .0152  | —      | .3394  | —      | .1679  |
| q(27) | —               | —      | —      | -.0169 | —      | .0386  | —      | -.0102 |

a) all T are Si

**Table 2. CNDO/2 atomic charges, q, for interaction of CO molecules with cluster I-X (Si/Al = 2)**

|       | I      | I H    | I HCO  | I Li   | I LiCO | I Na   | INaCO  |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| q( 1) | 1.5314 | 1.6603 | 1.6516 | 1.6462 | 1.6408 | 1.5915 | 1.5864 |
| q( 2) | 1.5343 | 1.5482 | 1.5451 | 1.6500 | 1.6453 | 1.5912 | 1.8668 |
| q( 3) | 1.3371 | 1.3476 | 1.3476 | 1.3732 | 1.3745 | 1.3321 | 1.3348 |
| q( 4) | 1.5268 | 1.5430 | 1.5445 | 1.6027 | 1.5999 | 1.5765 | 1.5694 |
| q( 5) | 1.5294 | 1.5616 | 1.5602 | 1.6056 | 1.6022 | 1.5792 | 1.5723 |
| q( 6) | 1.3277 | 1.3237 | 1.3188 | 1.3645 | 1.3654 | 1.3225 | 1.3351 |
| q( 7) | -.7013 | -.7164 | -.7241 | -.7442 | -.7165 | -.7047 | -.7066 |
| q( 8) | -.6844 | -.7191 | -.7153 | -.6509 | -.6904 | -.7600 | -.7552 |
| q( 9) | -.7034 | -.6935 | -.7102 | -.7394 | -.7197 | -.7289 | -.7096 |
| q(10) | -.7226 | -.7650 | -.7465 | -.6272 | -.6536 | -.7190 | -.7324 |
| q(11) | -.7035 | -.7057 | -.7301 | -.7403 | -.7206 | -.7298 | -.7105 |
| q(12) | -.6765 | -.5461 | -.5645 | -.6463 | -.6900 | -.7523 | -.7475 |
| q(13) | -.6015 | -.5838 | -.5855 | -.5987 | -.5959 | -.5958 | -.5947 |
| q(14) | -.6025 | -.5932 | -.5943 | -.5994 | -.5970 | -.5960 | -.5951 |
| q(15) | -.6034 | -.5995 | -.5992 | -.5934 | -.5918 | -.5862 | -.5870 |
| q(16) | -.6024 | -.5997 | -.6001 | -.5998 | -.5986 | -.5965 | -.5959 |
| q(17) | -.6028 | -.6001 | -.6001 | -.6001 | -.5990 | -.5965 | -.5962 |

Table 2. Continued

|       | I      | I H    | I HCO  | I Li   | I LiCO | I Na   | I NaCO |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| q(18) | -.6042 | -.5910 | -.5902 | -.5942 | -.5926 | -.5869 | -.5880 |
| q(19) | .0838  | .1546  | .1535  | .1271  | .1223  | .1146  | .1126  |
| q(20) | .0813  | .1147  | .1157  | .1251  | .1203  | .1123  | .1104  |
| q(21) | .0111  | .0303  | .0310  | .0413  | .0382  | .0372  | .0368  |
| q(22) | .0805  | .0990  | .0994  | .1132  | .1101  | .1110  | .1094  |
| q(23) | .0808  | .1048  | .1051  | .1134  | .1104  | .1115  | .1095  |
| q(24) | .0117  | .0544  | .0542  | .0418  | .0386  | .0377  | .0372  |
| q(25) | —      | .1301  | .2594  | .1703  | -.1397 | .4677  | .3613  |
| q(26) | —      | —      | .0784  | —      | .2574  | —      | .1244  |
| q(27) | —      | —      | -.0243 | —      | .0150  | —      | -.0167 |

Table 3. CNDO/2 atomic charges, q, for interaction of CO molecules with cluster I-X (Si/Al=1)

|       | I      | I H    | I HCO  | I Li   | I LiCO | I Na   | I NaCO |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| q( 1) | 1.4490 | 1.5456 | 1.5454 | 1.5560 | 1.5530 | 1.5028 | 1.5082 |
| q( 2) | 1.3137 | 1.3145 | 1.3113 | 1.3507 | 1.3492 | 1.3148 | 1.3129 |
| q( 3) | 1.4490 | 1.4881 | 1.4911 | 1.5457 | 1.5412 | 1.5093 | 1.5136 |
| q( 4) | 1.3137 | 1.3228 | 1.3208 | 1.3518 | 1.3516 | 1.3121 | 1.3100 |
| q( 5) | 1.4490 | 1.4870 | 1.4897 | 1.5707 | 1.5658 | 1.5083 | 1.5127 |
| q( 6) | 1.3137 | 1.3148 | 1.3098 | 1.3543 | 1.3541 | 1.3084 | 1.3066 |
| q( 7) | -.7224 | -.6579 | -.6960 | -.6796 | -.7019 | -.7310 | -.7429 |
| q( 8) | -.7147 | -.7493 | -.7559 | -.7217 | -.6836 | -.7018 | -.6773 |
| q( 9) | -.7224 | -.7189 | -.7246 | -.6907 | -.7086 | -.7300 | -.7403 |
| q(10) | -.7147 | -.7336 | -.7388 | -.7081 | -.6667 | -.7017 | -.6760 |
| q(11) | -.7224 | -.7262 | -.7481 | -.6746 | -.6982 | -.7312 | -.7420 |
| q(12) | -.7147 | -.5418 | -.5733 | -.7173 | -.6675 | -.7016 | -.6642 |
| q(13) | -.6002 | -.5840 | -.5838 | -.5963 | -.6018 | -.5990 | -.6024 |
| q(14) | -.6007 | -.5968 | -.5943 | -.5968 | -.6007 | -.5958 | -.5980 |
| q(15) | -.6002 | -.6012 | -.6005 | -.5987 | -.6034 | -.5990 | -.6033 |
| q(16) | -.6007 | -.6001 | -.5991 | -.5954 | -.6002 | -.5961 | -.5983 |
| q(17) | -.6002 | -.5992 | -.5977 | -.5974 | -.6030 | -.5991 | -.6030 |
| q(18) | -.6007 | -.5918 | -.5912 | -.5942 | -.5998 | -.5963 | -.5986 |
| q(19) | .0474  | .1185  | .1157  | .0893  | .0853  | .0808  | .0806  |
| q(20) | -.0106 | .0175  | .0172  | .0176  | .0142  | .0163  | .0146  |
| q(21) | .0474  | .0682  | .0692  | .0849  | .0819  | .0809  | .0808  |
| q(22) | -.0106 | .0066  | .0064  | .0194  | .0159  | .0157  | .0140  |
| q(23) | .0474  | .0739  | .0751  | .0924  | .0881  | .0813  | .0810  |
| q(24) | -.0106 | .0328  | .0316  | .0224  | .0184  | .0167  | .0150  |
| q(25) | —      | .1240  | .2373  | .1562  | -.1460 | .4156  | .3158  |
| q(26) | —      | —      | .0983  | —      | .3740  | —      | .2014  |
| q(27) | —      | —      | -.0637 | —      | -.1056 | —      | -.1032 |

에 따라 Table 7-12에 나타내었다. 제올라이트 골격 내의 Al의 양이 많아지면 전자밀도는 일률적으로 증가한 반면 각 원자간의 결합차수는 그렇지 않았다. 즉 Al-O 결합차수는 Si/Al의 비가 5, 2, 1로 감소(Al 양의 증가)에 따라 0.59, 0.61, 0.65로 각각 증가하였다 [Table 7의 제2열 P(6-11), Table 8, 9의 제1열 P(6-11)]. 그러나 Al-O 결합과 이웃한 Si-O의 결합차수는 Si/Al의 비가 5, 2, 1일 때 각각 1.05, 1.02,

0.99로 감소하였다 [Table 7의 제2열 P(5-11), Table 8, 9의 제1열 P(5-11)]. 이때 Si-O의 결합은 골격 내의 Al이 전혀 없을 때의 Si-O 결합차수인 0.84 [Table 7의 제1열 P(6-11)]보다 훨씬 증가한 값이다.

또한 Al-O의 결합차수는 Si-O의 결합차수에 비해 월등히 낮아졌다. 즉 제올라이트 골격 내의 Al의 양이 많아지면 T-O간의 결합력도 전반적으로 볼 때 약해진다. 이것은 제올라이트 영역인 IR 흡수띠로 Al의 양

**Table 4. CNDO/2 atomic charges,  $q$ , for interaction of CO molecules with cluster I-X (Si/Al = 5)**

|       | I Be   | I BeCO | I Mg   | I MgCO | I Ca   | ICaCO  |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| q( 1) | 1.7060 | 1.7088 | 1.6479 | 1.6457 | 1.5772 | 1.5772 |
| q( 2) | 1.6900 | 1.6918 | 1.6579 | 1.6561 | 1.6367 | 1.6371 |
| q( 3) | 1.6865 | 1.6791 | 1.6679 | 1.6690 | 1.6438 | 1.6441 |
| q( 4) | 1.6936 | 1.6865 | 1.6626 | 1.6611 | 1.6364 | 1.6367 |
| q( 5) | 1.5729 | 1.5680 | 1.5916 | 1.6007 | 1.5650 | 1.5653 |
| q( 6) | 1.3384 | 1.3390 | 1.3308 | 1.3322 | 1.3311 | 1.3318 |
| q( 7) | -.7133 | -.6904 | -.7410 | -.7463 | -.7702 | -.7699 |
| q( 8) | -.7388 | -.7528 | -.7762 | -.7597 | -.7764 | -.7737 |
| q( 9) | -.6953 | -.6792 | -.7394 | -.7573 | -.7555 | -.7548 |
| q(10) | -.8075 | -.8315 | -.7505 | -.7219 | -.7901 | -.7878 |
| q(11) | -.5867 | -.5667 | -.6957 | -.7492 | -.6854 | -.6841 |
| q(12) | -.6173 | -.6267 | -.7253 | -.7265 | -.7428 | -.7397 |
| q(13) | -.5832 | -.5880 | -.5869 | -.5887 | -.5990 | -.5904 |
| q(14) | -.5862 | -.5862 | -.5875 | -.5924 | -.5916 | -.5920 |
| q(15) | -.5869 | -.5855 | -.5880 | -.5927 | -.5928 | -.5920 |
| q(16) | -.5809 | -.5839 | -.5836 | -.5907 | -.5904 | -.5908 |
| q(17) | -.5872 | -.5955 | -.5908 | -.5841 | -.5951 | -.5956 |
| q(18) | -.5868 | -.5394 | -.5777 | -.5760 | -.5878 | -.5884 |
| q(19) | .1903  | .1909  | .1748  | .1732  | .1493  | .1486  |
| q(20) | .1858  | .1930  | .1801  | .1787  | .1624  | .1617  |
| q(21) | .1832  | .1878  | .1816  | .1811  | .1657  | .1650  |
| q(22) | .1814  | .1767  | .1783  | .1778  | .1627  | .1620  |
| q(23) | .1646  | .1565  | .1642  | .1614  | .1472  | .1466  |
| q(24) | .0910  | .0870  | .0896  | .0869  | .0728  | .0721  |
| q(25) | .5009  | .3254  | .9610  | .9070  | 1.5053 | 1.4598 |
| q(26) | —      | .3754  | —      | .1649  | —      | .1045  |
| q(27) | —      | .0824  | —      | .0511  | —      | -.0278 |

**Table 6. CNDO/2 atomic charges,  $q$ , for interaction of CO molecules with cluster I-X (Si/Al = 2)**

|       | I Be   | I BeCO | I Mg   | I MgCO | I Ca   | ICaCO  |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| q( 1) | 1.5687 | 1.5637 | 1.5650 | 1.5540 | 1.5015 | 1.4907 |
| q( 2) | 1.3519 | 1.3504 | 1.3172 | 1.3109 | 1.3026 | 1.3014 |
| q( 3) | 1.5679 | 1.5592 | 1.5653 | 1.5537 | 1.5053 | 1.5029 |
| q( 4) | 1.3456 | 1.3457 | 1.3141 | 1.3101 | 1.3004 | 1.2998 |
| q( 5) | 1.5932 | 1.5847 | 1.5653 | 1.5532 | 1.5027 | 1.5002 |
| q( 6) | 1.3473 | 1.3487 | 1.3152 | 1.3112 | 1.3014 | 1.2998 |
| q( 7) | -.6824 | -.6646 | -.7776 | -.6400 | -.7314 | -.7588 |
| q( 8) | -.7091 | -.7157 | -.6817 | -.8257 | -.7640 | -.7265 |
| q( 9) | -.7117 | -.6951 | -.7778 | -.6397 | -.7315 | -.7576 |
| q(10) | -.6598 | -.6847 | -.6813 | -.8267 | -.7641 | -.7243 |
| q(11) | -.6860 | -.6561 | -.7776 | -.6399 | -.7325 | -.7601 |

**Table 5. CNDO/2 atomic charges,  $q$ , for interaction of CO molecules with cluster I-X (Si/Al = 2)**

|       | I Be   | I BeCO | I Mg   | I MgCO | I Ca   | ICaCO  |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| q( 1) | 1.6952 | 1.6872 | 1.6474 | 1.6391 | 1.5736 | 1.5669 |
| q( 2) | 1.6916 | 1.6852 | 1.6362 | 1.6339 | 1.5719 | 1.5651 |
| q( 3) | 1.3357 | 1.3398 | 1.3233 | 1.3264 | 1.3172 | 1.3167 |
| q( 4) | 1.5692 | 1.5683 | 1.5864 | 1.5930 | 1.5582 | 1.5520 |
| q( 5) | 1.5724 | 1.5713 | 1.5912 | 1.5955 | 1.5604 | 1.5543 |
| q( 6) | 1.3280 | 1.3319 | 1.3152 | 1.3178 | 1.3084 | 1.3078 |
| q( 7) | -.7201 | -.7194 | -.7578 | -.7495 | -.7423 | -.7778 |
| q( 8) | -.6511 | -.6560 | -.7215 | -.7317 | -.7710 | -.7313 |
| q( 9) | -.5902 | -.5835 | -.7458 | -.7567 | -.7365 | -.7164 |
| q(10) | -.8572 | -.8549 | -.6937 | -.6847 | -.7627 | -.7736 |
| q(11) | -.5895 | -.5828 | -.7500 | -.7581 | -.7366 | -.7161 |
| q(12) | -.6589 | -.6635 | -.7242 | -.7321 | -.7643 | -.7273 |
| q(13) | -.5878 | -.5910 | -.5963 | -.5961 | -.5949 | -.5964 |
| q(14) | -.5891 | -.5926 | -.6043 | -.5962 | -.5955 | -.5973 |
| q(15) | -.5939 | -.5982 | -.5863 | -.5859 | -.5860 | -.5923 |
| q(16) | -.5894 | -.5935 | -.5979 | -.5935 | -.5955 | -.5971 |
| q(17) | -.5898 | -.5940 | -.5958 | -.5938 | -.5955 | -.5973 |
| q(18) | -.5939 | -.5982 | -.5893 | -.5868 | -.5872 | -.5932 |
| q(19) | .1696  | .1620  | .1541  | .1503  | .1293  | .1287  |
| q(20) | .1677  | .1599  | .1522  | .1482  | .1267  | .1262  |
| q(21) | .0697  | .0642  | .0699  | .0659  | .0551  | .0551  |
| q(22) | .1432  | .1381  | .1420  | .1394  | .1267  | .1260  |
| q(23) | .1435  | .1383  | .1428  | .1396  | .1267  | .1260  |
| q(24) | .0700  | .0644  | .0683  | .0659  | .0549  | .0552  |
| q(25) | .4356  | .1396  | .9209  | .8011  | 1.4943 | 1.4527 |
| q(26) | —      | .3819  | —      | .1698  | —      | .0880  |
| q(27) | —      | .0361  | —      | .0222  | —      | -.0480 |

|       |        |        |        |        |        |        |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| q(12) | -.6494 | -.6833 | -.6812 | -.8260 | -.7642 | -.7213 |
| q(13) | -.5887 | -.5918 | -.5965 | -.5948 | -.5972 | -.5997 |
| q(14) | -.5955 | -.5977 | -.5940 | -.5919 | -.5927 | -.5947 |
| q(15) | -.5960 | -.5982 | -.5970 | -.5950 | -.5977 | -.6005 |
| q(16) | -.5921 | -.5945 | -.5940 | -.5919 | -.5928 | -.5952 |
| q(17) | -.5910 | -.5960 | -.5967 | -.5953 | -.5974 | -.6001 |
| q(18) | -.5917 | -.5954 | -.5941 | -.5917 | -.5922 | -.5953 |
| q(19) | .1260  | .1201  | .1174  | .1151  | .0997  | .0966  |
| q(20) | .0429  | .0386  | .0456  | .0429  | .0364  | .0329  |
| q(21) | .1125  | .1078  | .1187  | .1161  | .0998  | .0966  |
| q(22) | .0481  | .0435  | .0457  | .0429  | .0364  | .0328  |
| q(23) | .1321  | .1249  | .1185  | .1161  | .0997  | .0967  |
| q(24) | .0550  | .0488  | .0459  | .0431  | .0365  | .0328  |
| q(25) | .3999  | .1210  | .8921  | .7973  | 1.3987 | 1.4081 |
| q(26) | —      | .3792  | —      | .2023  | —      | .1024  |
| q(27) | —      | .0262  | —      | -.0136 | —      | -.0689 |

Table 7. Bond orders,  $p$ , for interaction of CO molecules with cluster I-X(Si/Al = 5)

|          | I <sup>a)</sup> | I      | I H   | I HCO  | I Li   | I LiCO | I Na  | I NaCO |
|----------|-----------------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|
| p( 1- 7) | .8352           | .7331  | .9157 | .8907  | .7307  | .7230  | .7035 | .7016  |
| p( 1-12) | .8205           | 1.0528 | .5813 | .5781  | .8781  | .8934  | .9667 | .9717  |
| p( 1-13) | .7404           | .6969  | .7978 | .7915  | .7375  | .7361  | .7264 | .7239  |
| p( 2- 7) | .8352           | .9134  | .7665 | .7598  | .8740  | .8708  | .8635 | .8639  |
| p( 2- 8) | .8205           | .8109  | .8578 | .8568  | .6897  | .7099  | .7592 | .7631  |
| p( 2-14) | .7404           | .7146  | .7575 | .7554  | .7525  | .7451  | .7427 | .7401  |
| p( 3- 8) | .8205           | .8555  | .7705 | .7764  | .7150  | .7405  | .7926 | .7979  |
| p( 3- 9) | .8352           | .8600  | .8813 | .8737  | .8462  | .8198  | .8259 | .8262  |
| p( 3-15) | .7404           | .7180  | .7445 | .7435  | .7556  | .7516  | .7456 | .7427  |
| p( 4- 9) | .8352           | .8077  | .7948 | .7871  | .7942  | .7626  | .7759 | .7754  |
| p( 4-10) | .8205           | .9107  | .8712 | .8810  | .7666  | .8154  | .8441 | .8492  |
| p( 4-16) | .7404           | .7170  | .7404 | .7386  | .7563  | .7467  | .7447 | .7421  |
| p( 5-10) | .8205           | .7300  | .7407 | .7500  | .6074  | .6510  | .6780 | .6807  |
| p( 5-11) | .8352           | 1.0528 | .9862 | .9769  | 1.0213 | .9831  | .9862 | .9868  |
| p( 5-17) | .7404           | .6922  | .7212 | .7201  | .7276  | .7236  | .7234 | .7211  |
| p( 6-11) | .8352           | .5878  | .6970 | .6715  | .5664  | .5315  | .5477 | .5471  |
| p( 6-12) | .8205           | .5878  | .3238 | .3189  | .4616  | .4734  | .5228 | .5263  |
| p( 6-18) | .7404           | .6515  | .7240 | .7202  | .6808  | .6885  | .6809 | .6781  |
| p(13-19) | .9442           | .9541  | .9303 | .9305  | .9420  | .9425  | .9452 | .9458  |
| p(14-10) | .9442           | .9503  | .9397 | .9394  | .9391  | .9396  | .9429 | .9422  |
| p(15-21) | .9442           | .9490  | .9430 | .9429  | .9382  | .9380  | .9405 | .9412  |
| p(16-22) | .9442           | .9498  | .9443 | .9442  | .9389  | .9391  | .9413 | .9419  |
| p(17-23) | .9442           | .9543  | .9481 | .9462  | .9450  | .9459  | .9460 | .9465  |
| p(18-24) | .9442           | .9795  | .9684 | .9724  | .9554  | .9752  | .9750 | .9752  |
| p( 8-25) | —               | —      | —     | —      | .3023  | .2546  | .0840 | .0831  |
| p(10-25) | —               | —      | —     | —      | .2891  | .2598  | .1068 | .1066  |
| p(12-25) | —               | —      | .9396 | .8399  | .4164  | .3762  | .1338 | .1337  |
| p(25-26) | —               | —      | —     | .0764  | —      | .4784  | —     | .2123  |
| p(26-27) | —               | —      | —     | 2.6157 | —      | 2.6165 | —     | 2.6159 |

a) all T are Si

Table 8. Bond orders,  $p$ , for interaction of CO molecules with cluster I-X (Si/Al = 2)

|          | I      | I H    | I HCO  | I Li  | I LiCO | I Na  | I NaCO |
|----------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|
| p( 1- 7) | .8142  | .9719  | .9527  | .7913 | .8057  | .8055 | .8051  |
| p( 1-12) | 1.0119 | .5725  | .5624  | .8784 | .8721  | .9163 | .9185  |
| p( 1-13) | .6686  | .7708  | .7638  | .7100 | .7084  | .6999 | .6990  |
| p( 2- 7) | .8187  | .6825  | .6848  | .7982 | .8116  | .8122 | .8115  |
| p( 2- 8) | 1.0262 | 1.0417 | 1.0414 | .8787 | .8732  | .9234 | .9261  |
| p( 2-14) | .6654  | .7155  | .7151  | .7062 | .7044  | .6966 | .6956  |
| p( 3- 8) | .6166  | .5284  | .5320  | .4995 | .4905  | .5473 | .5439  |
| p( 3- 9) | .6047  | .6195  | .6120  | .5586 | .5663  | .5623 | .5642  |
| p( 3-15) | .6261  | .6570  | .6584  | .6598 | .6596  | .6634 | .6617  |
| p( 4- 9) | 1.0222 | 1.0175 | 1.0093 | .9511 | .9610  | .9488 | .9552  |
| p( 4-10) | .8241  | .7703  | .7798  | .7549 | .7485  | .7813 | .7751  |
| p( 4-16) | .6665  | .6913  | .6911  | .6968 | .7044  | .6983 | .6972  |
| p( 5-10) | .8254  | .8350  | .8438  | .7561 | .7504  | .7830 | .7768  |
| p( 5-11) | 1.0202 | .9515  | .9444  | .9486 | .9586  | .9459 | .9524  |
| p( 5-17) | .6663  | .6954  | .6913  | .6968 | .6953  | .6978 | .6971  |

Table 8. Continued

|          | I     | I H   | I HCO  | I Li  | I LiCO | I Na  | I NaCO |
|----------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| p( 6-11) | .6094 | .7321 | .7125  | .5621 | .5705  | .5654 | .5674  |
| p( 6-12) | .6112 | .3434 | .3268  | .5015 | .4913  | .5479 | .5441  |
| p( 6-18) | .6230 | .6934 | .6884  | .6574 | .6573  | .6608 | .6951  |
| p(13-19) | .9585 | .9377 | .9378  | .9477 | .9490  | .9509 | .9514  |
| p(14-10) | .9591 | .9505 | .9502  | .9485 | .9498  | .9517 | .9521  |
| p(15-21) | .9815 | .9792 | .9791  | .9779 | .9781  | .9779 | .9779  |
| p(16-22) | .9594 | .9551 | .9550  | .9519 | .9527  | .9521 | .9525  |
| p(17-23) | .9594 | .9534 | .9533  | .9518 | .9526  | .9520 | .9524  |
| p(18-24) | .9813 | .9751 | .9748  | .9778 | .9781  | .9778 | .9778  |
| p( 8-25) | —     | —     | —      | .4284 | .3737  | .1203 | .1181  |
| p(10-25) | —     | —     | —      | .3124 | .2851  | .0853 | .0818  |
| p(12-25) | —     | .9458 | .8142  | .4229 | .3631  | .1174 | .1150  |
| p(25-26) | —     | —     | .0819  | —     | .4339  | —     | .1956  |
| p(26-27) | —     | —     | 2.6124 | —     | 2.6132 | —     | 2.6144 |

Table 9. Bond orders, p, for interaction of CO molecules with cluster I-X (Si/Al = 1)

|          | I     | I H    | I HCO  | I Li  | I LiCO | I Na  | I NaCO |
|----------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|
| p( 1- 7) | .9877 | 1.0862 | 1.0741 | .9877 | .9791  | .9265 | .9226  |
| p( 1-12) | .9682 | .5530  | .5738  | .7999 | .8366  | .9068 | .9207  |
| p( 1-13) | .6239 | .7297  | .7231  | .6664 | .6563  | .6532 | .6489  |
| p( 2- 7) | .6472 | .4949  | .5022  | .5794 | .5977  | .5876 | .5882  |
| p( 2- 8) | .6457 | .7089  | .7001  | .5607 | .5798  | .6076 | .6205  |
| p( 2-14) | .6001 | .6421  | .6438  | .6305 | .6224  | .6267 | .6218  |
| p( 3- 8) | .9682 | .9170  | .9173  | .8644 | .8908  | .9182 | .9316  |
| p( 3- 9) | .9877 | .9905  | .9886  | .9607 | .9569  | .9284 | .9252  |
| p( 3-15) | .6239 | .6464  | .6480  | .6605 | .6523  | .6542 | .6498  |
| p( 4- 9) | .6472 | .6376  | .6400  | .6293 | .6251  | .5977 | .5987  |
| p( 4-10) | .6457 | .5989  | .6003  | .5138 | .5380  | .6034 | .6162  |
| p( 4-16) | .6001 | .6238  | .6246  | .6313 | .6223  | .6257 | .6205  |
| p( 5-10) | .9682 | .9896  | .9876  | .8157 | .8495  | .9200 | .9332  |
| p( 5-11) | .9877 | .9030  | .9023  | .9571 | .9513  | .9246 | .9215  |
| p( 5-17) | .6239 | .6548  | .6576  | .6645 | .6548  | .6541 | .6498  |
| p( 6-11) | .6472 | .7742  | .7557  | .5991 | .5958  | .5951 | .5958  |
| p( 6-12) | .6457 | .3616  | .3625  | .5240 | .5467  | .6001 | .6135  |
| p( 6-18) | .6001 | .6665  | .6627  | .6293 | .6196  | .6248 | .6196  |
| p(13-19) | .9646 | .9495  | .9498  | .9573 | .9586  | .9558 | .9591  |
| p(14-10) | .9826 | .9803  | .9802  | .9807 | .9813  | .9806 | .9809  |
| p(15-21) | .9646 | .9615  | .9613  | .9584 | .9594  | .9590 | .9593  |
| p(16-22) | .9826 | .9815  | .9816  | .9806 | .9812  | .9807 | .9809  |
| p(17-23) | .9646 | .9601  | .9598  | .9568 | .9581  | .9590 | .9592  |
| p(18-24) | .9826 | .9784  | .9784  | .9803 | .9810  | .9805 | .9808  |
| p( 8-25) | —     | —      | —      | .3941 | .2769  | .1254 | .1278  |
| p(10-25) | —     | —      | —      | .4135 | .3767  | .1250 | .1273  |
| p(12-25) | —     | .9539  | .8204  | .4210 | .3850  | .1265 | .1287  |
| p(25-26) | —     | —      | .0874  | —     | .4306  | —     | .1794  |
| p(26-27) | —     | —      | 2.5999 | —     | 2.6032 | —     | 2.6074 |

에 따라 거의 직선적으로 Low-frequency shift 됨과 일치한다[3].

### 3-3. 제올라이트의 전자구조에 대한 양이온의 영향

화학공학 제 27권 제5호 1989년 10월

제올라이트의 양이온자리(Cation site)에 양이온이 도입되면 제올라이트의 전자상태는 매우 다양해진다. 양이온의 종류에는 물론 양이온의 위치에도 상당한 영향이 있다.

**Table 10. Bond orders, p, for interaction of CO molecules with cluster I-X (Si/Al = 5)**

|          | I Be   | I BeCO | I Mg  | I MgCO | I Ca  | I CaCO |
|----------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|
| p( 1- 7) | .7911  | .7456  | .7070 | .7095  | .6916 | .6918  |
| p( 1-12) | .6428  | .6770  | .8293 | .8391  | .9758 | .9774  |
| p( 1-13) | .8043  | .8016  | .7746 | .7710  | .7380 | .7369  |
| p( 2- 7) | .8359  | .8546  | .8394 | .8415  | .8554 | .8557  |
| p( 2- 8) | .6367  | .5531  | .6718 | .6847  | .7539 | .7554  |
| p( 2-14) | .8006  | .8199  | .7847 | .7783  | .7553 | .7543  |
| p( 3- 8) | .6225  | .5328  | .6894 | .7055  | .7859 | .7873  |
| p( 3- 9) | .8697  | .9023  | .8172 | .8082  | .8164 | .8168  |
| p( 3-15) | .7997  | .8173  | .7875 | .7817  | .7588 | .7577  |
| p( 4- 9) | .8097  | .7668  | .7526 | .7491  | .7616 | .7620  |
| p( 4-10) | .6684  | .7368  | .7667 | .7824  | .8410 | .8423  |
| p( 4-16) | .8038  | .7987  | .7833 | .7751  | .7592 | .7582  |
| p( 5-10) | .5275  | .5645  | .6084 | .6315  | .6738 | .6749  |
| p( 5-11) | 1.0162 | 1.0184 | .9152 | .9128  | .9907 | .9913  |
| p( 5-17) | .7741  | .7684  | .7719 | .7675  | .7342 | .7331  |
| p( 6-11) | .5876  | .6013  | .4996 | .4979  | .5496 | .5501  |
| p( 6-12) | .3418  | .3462  | .4437 | .4516  | .5236 | .5248  |
| p( 6-18) | .7384  | .7370  | .7346 | .7338  | .6922 | .6908  |
| p(13-19) | .9233  | .9229  | .9297 | .9307  | .9401 | .9451  |
| p(14-10) | .9255  | .9215  | .9280 | .9289  | .9355 | .9358  |
| p(15-21) | .9268  | .9240  | .9274 | .9279  | .9343 | .9346  |
| p(16-22) | .9269  | .9286  | .9286 | .9292  | .9353 | .9356  |
| p(17-23) | .9340  | .9369  | .9342 | .9352  | .9409 | .9412  |
| p(18-24) | .9669  | .9678  | .9663 | .9671  | .9721 | .9723  |
| p( 8-25) | .5097  | .4339  | .2975 | .2636  | .0597 | .0595  |
| p(10-25) | .4739  | .2841  | .2977 | .2732  | .0556 | .0554  |
| p(12-25) | .9014  | .8122  | .4338 | .4071  | .0908 | .0906  |
| p(25-26) | —      | .7285  | —     | .3528  | —     | .0879  |
| p(26-27) | —      | 2.6285 | —     | 2.6875 | —     | 2.6387 |

**Table 12. Bond orders, p, for interaction of CO molecules with cluster I-X (Si/Al = 1)**

|          | I Be   | I BeCO | I Mg  | I MgCO | I Ca  | I CaCO |
|----------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|
| p( 1- 7) | 1.0333 | 1.0413 | .9033 | .9606  | .9227 | .9215  |
| p( 1-12) | .6132  | .6354  | .8161 | .7555  | .8879 | .9121  |
| p( 1-13) | .7259  | .7153  | .6982 | .6974  | .6685 | .6632  |
| p( 2- 7) | .5450  | .5666  | .5511 | .6111  | .5858 | .5804  |
| p( 2- 8) | .5357  | .5344  | .5463 | .4927  | .5858 | .6079  |
| p( 2-14) | .6738  | .6657  | .6656 | .6650  | .6441 | .6393  |
| p( 3- 8) | .7846  | .7951  | .8186 | .7622  | .8948 | .9186  |
| p( 3- 9) | .9629  | .9737  | .8998 | .9564  | .9258 | .9212  |
| p( 3-15) | .7004  | .6927  | .6988 | .6973  | .6707 | .6654  |
| p( 4- 9) | .6421  | .6525  | .5503 | .6093  | .5962 | .5931  |
| p( 4-10) | .4008  | .4182  | .5482 | .4943  | .5880 | .6010  |
| p( 4-16) | .6831  | .6749  | .6657 | .6653  | .6432 | .6378  |
| p( 5-10) | .6475  | .6691  | .8175 | .7607  | .8989 | .9230  |

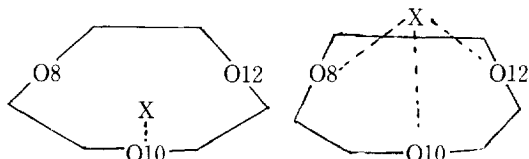
**Table 11. Bond orders, p, for interaction of CO molecules with cluster I-X (Si/Al = 2)**

|          | I Be   | I BeCO | I Mg  | I MgCO | I Ca  | I CaCO |
|----------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|
| p( 1- 7) | .8156  | .8177  | .7724 | .7833  | .7882 | .7726  |
| p( 1-12) | .6942  | .7253  | .8265 | .8358  | .9223 | .9403  |
| p( 1-13) | .7762  | .7647  | .7447 | .7403  | .7120 | .7103  |
| p( 2- 7) | .8250  | .8267  | .7834 | .7925  | .7990 | .7821  |
| p( 2- 8) | .6934  | .7245  | .8319 | .8362  | .9299 | .9501  |
| p( 2-14) | .7725  | .7608  | .7430 | .7370  | .7074 | .7054  |
| p( 3- 8) | .3750  | .3882  | .4840 | .4875  | .5486 | .5595  |
| p( 3- 9) | .6310  | .6388  | .5218 | .5240  | .5573 | .5600  |
| p( 3-15) | .7046  | .6939  | .7028 | .6997  | .6734 | .6663  |
| p( 4- 9) | 1.0314 | 1.0413 | .9005 | .9029  | .9511 | .9603  |
| p( 4-10) | .5767  | .5933  | .7051 | .7161  | .7705 | .7648  |
| p( 4-16) | .7487  | .7386  | .7396 | .7329  | .7103 | .7080  |
| p( 5-10) | .5776  | .5941  | .7057 | .7172  | .7699 | .7649  |
| p( 5-11) | 1.0298 | 1.0397 | .8989 | .9009  | .9507 | .9596  |
| p( 5-17) | .7487  | .7385  | .7383 | .7329  | .7103 | .7079  |
| p( 6-11) | .6358  | .6434  | .5261 | .5265  | .5603 | .5638  |
| p( 6-12) | .3778  | .3911  | .4875 | .4921  | .5480 | .5573  |
| p( 6-18) | .7020  | .6914  | .7004 | .6965  | .6716 | .6645  |
| p(13-19) | .9320  | .9351  | .9384 | .9394  | .9464 | .9467  |
| p(14-10) | .9329  | .9361  | .9422 | .9402  | .9473 | .9475  |
| p(15-21) | .9720  | .9735  | .9714 | .9721  | .9753 | .9756  |
| p(16-22) | .9415  | .9435  | .9442 | .9431  | .9474 | .9475  |
| p(17-23) | .9415  | .9435  | .9425 | .9430  | .9474 | .9476  |
| p(18-24) | .9720  | .9735  | .9733 | .9721  | .9753 | .9755  |
| p( 8-25) | .7948  | .6866  | .4057 | .3664  | .0843 | .0873  |
| p(10-25) | .4466  | .3945  | .3167 | .2942  | .0559 | .0541  |
| p(12-25) | .7849  | .6778  | .3960 | .3575  | .0806 | .0833  |
| p(25-26) | —      | .6908  | —     | .3111  | —     | .0757  |
| p(26-27) | —      | 2.6151 | —     | 2.6764 | —     | 2.6314 |

|          |       |        |       |        |       |        |
|----------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| p( 5-11) | .9724 | .9872  | .9012 | .9576  | .9229 | .9174  |
| p( 5-17) | .7258 | .7124  | .6994 | .6981  | .6698 | .6647  |
| p( 6-11) | .5669 | .5886  | .5487 | .6090  | .5949 | .5909  |
| p( 6-12) | .4359 | .4371  | .5508 | .4935  | .5783 | .6001  |
| p( 6-18) | .6858 | .6747  | .6650 | .6657  | .6416 | .6362  |
| p(13-19) | .9474 | .9491  | .9496 | .9503  | .9544 | .9552  |
| p(14-10) | .9770 | .9778  | .9763 | .9766  | .9783 | .9788  |
| p(15-21) | .9512 | .9525  | .9495 | .9501  | .9545 | .9552  |
| p(16-22) | .9761 | .9770  | .9762 | .9765  | .9785 | .9787  |
| p(17-23) | .9453 | .9477  | .9495 | .9501  | .9544 | .9553  |
| p(18-24) | .9747 | .9759  | .9762 | .9765  | .9782 | .9788  |
| p( 8-25) | .4601 | .4089  | .3998 | .3295  | .0925 | .0901  |
| p(10-25) | .7882 | .6750  | .4006 | .3291  | .0919 | .0894  |
| p(12-25) | .8080 | .6889  | .4010 | .3287  | .0928 | .0908  |
| p(25-26) | —     | .6853  | —     | .3088  | —     | .0635  |
| p(26-27) | —     | 2.6020 | —     | 2.6478 | —     | 2.6274 |



Fig. 1a에서 양이온과 직접적으로 배위하고 있는 O 원자인 O<sub>8</sub>, O10, O12의 전자밀도가 다른 것에 비해 많이 변하는 데, 양이온의 크기에 따라 O 원자와 결합하는 위치가 달라지며 따라서 그 주위의 전자밀도도 달라진다. 예를 들면 H<sup>+</sup>나 Be<sup>2+</sup> 등과 같이 크기가 작은 양이온일 때에는 O<sub>8</sub>, O10, O12 중의 어느 하나 또는 두 개의 원자에 강하게 결합하고 양이온의 크기가 점점 커지면 3개의 O 원자(O<sub>8</sub>, O10, O12)와 비슷한 정도로 결합한다. 즉 양이온의 크기가 작을 때에는 어느 한 쪽의 O 원자에 바짝 붙어 있다가 양이온의 크기가 커지면 그 위치는 6-Ring의 중심쪽으로 이동되어 다음 그림과 같이 6-Ring의 6개의 T 원자가 이루는 평균평면의 위로 떠오르게 된다.



(a) 양이온의 크기가 작을 때 (b) 양이온의 크기가 클 때

양이온이 O 원자와 결합하면 O 원자의 전자밀도는 변하는 데, 교환된 양이온의 종류에 따라 O 원자의 전자밀도는  $q(\text{O-Na}^+) > q(\text{O-Li}^+) > q(\text{O-H}^+)$ 의 순이다. 예를 들면 Table 3에서 O12 원자의 전자밀도인  $q(12)$ 를 보면 H<sup>+</sup>의 경우가 -0.542, Li<sup>+</sup>와 Na<sup>+</sup>가 각각 -0.679, -0.702이다. 여기서 Li<sup>+</sup>은  $q(8)$ 과  $q(12)$ 의 전자밀도가 비슷하고 Na<sup>+</sup>는  $q(8)$ ,  $q(10)$ ,  $q(12)$ 의 값이 비슷함을 알 수 있다. 즉 Li<sup>+</sup>은 O<sub>8</sub>, O10, O12 원자와 비슷하게 결합하며, Na<sup>+</sup>는 O<sub>8</sub>, O10, O12의 세 원자와 비슷한 세기로 결합하고 있음을 알 수 있다.

양이온의 크기가 작을수록 결합하고 있는 O 원자의 전자밀도가 더욱 감소하였는데, 이것은 양이온의 반경이 작을수록 정전기적 장(Electrostatic field)이 크기 때문이다. T-O 간의 결합차수도 양이온과 O 원자(O<sub>8</sub>, O10, O12)와 결합함에 따라 변하게 되는 데 전자밀도의 경우와 비슷한 경향을 나타내고 있다.

양이온과 직접 결합하고 있는 O 원자와 T 원자간의 결합차수는  $P_{r-o}(\text{Na}^+) > P_{r-o}(\text{Li}^+) > P_{r-o}(\text{H}^+)$ 의 순이다. 즉 Table 7에서 P(6-12)를 살펴보면 H<sup>+</sup>가 0.32, Li<sup>+</sup>과 Na<sup>+</sup>가 각각 0.46, 0.52임을 알 수 있다. 이것은 양이온의 크기가 작을수록 O 원자와 강하게 결합할 수 있고 또한 T-O 간의 결합력을 더욱 약화시키는 결과가 된다.

2가 양이온이 교환된 경우에도 1가 양이온의 경우

와 비슷한 경향을 보여주고 있다. 즉 양이온과 결합하고 있는 O 원자의 전자밀도도는  $q(\text{O-Ca}^{2+}) > q(\text{O-Mg}^{2+}) > q(\text{O-Be}^{2+})$ 이다. 또한 양이온과 결합하고 있는 O 원자와 이웃한 T 원자간의 결합차수도  $P_{r-o}(\text{Ca}^{2+}) > P_{r-o}(\text{Mg}^{2+}) > P_{r-o}(\text{Be}^{2+})$ 의 순서이었다. 이것은 O 원자와 양이온과의 결합차수의 순서와 역순임을 알 수 있다. 즉  $P(\text{O-H}^+) > P(\text{O-Li}^+) > P(\text{O-Na}^+)$ ;  $P(\text{O-Be}^{2+}) > P(\text{O-Mg}^{2+}) > P(\text{O-Ca}^{2+})$ 의 순서이었다. 예를 들면 Table 9, 12에서 P(12-15)는 H<sup>+</sup>: 0.95, Li<sup>+</sup>: 0.42, Na<sup>+</sup>: 0.13, Be<sup>2+</sup>: 0.79, Mg<sup>2+</sup>: 0.40, Ca<sup>2+</sup>: 0.08 이었다.

또한 Table 3-6에서 각 양이온의 전자밀도인  $q(25)$ 는  $q(\text{H}) : 0.124$ ,  $q(\text{Li}) : 0.156$ ,  $q(\text{Na}^+) : 0.146$ ,  $q(\text{Be}^{2+}) : 0.400$ ,  $q(\text{Mg}^{2+}) : 0.892$ ,  $q(\text{Ca}^{2+}) : 1.399$ 이다. 따라서 H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>는 공유결합성, Ca<sup>2+</sup>는 이온결합성, Na<sup>+</sup>는 부분적인 이온결합성으로 생각된다. 특히 H<sup>+</sup>의 경우에는 Table 7, 8에서 P(O12-H<sup>+</sup>)와 P(12-25)는 0.95 정도로서 거의 표면 OH의 결합차수에 상당한다.

### 3-4. 제올라이트와 CO의 상호작용

제올라이트에 교환되어 있는 양이온과 CO 간의 상호작용에너지( $\Delta E$ )는 Si/Al의 비에 대하여 Table 13에 나타내었다. Table 13에서 CO의 상호작용에너지는 양이온의 정전기적 장의 세기와 같은 순서로 나타났다. 즉 양이온의 종류에 따라  $\text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{H}^+$ 의 순이었다. 또한 제올라이트의 골격 내에 Al의 양이 증가함에 따라  $\Delta E$ 는 감소하였는데, 이것은 Al의 양이 증가함에 따라 제올라이트 골격 내에 교환되어 있는 양이온의 전자밀도가 증가하게 되므로 CO로부터 양이온으로의 전하이동이 불리해지기 때문이다. 즉 교환된 양이온의 전자밀도가 낮을수록 CO와 강하게 결합한다. 이러한 사실은 Table 1-6에서 Si/Al의 비에 따른 양이온의 전자밀도를 보면 곧 알 수 있고,

**Table 13. Interaction energies,  $\Delta E$  (kcal/mol), for interaction of CO molecules with the cations in zeolites for the various Si/Al ratios**

| Si/Al | Cations        |                 |                 |                  |                  |                  |
|-------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
|       | H <sup>+</sup> | Li <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Be <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
| 5     | 24.4           | 123.6           | 28.9            | 207.0            | 196.0            | 33.4             |
| 2     | 21.1           | 96.7            | 24.8            | 199.0            | 191.0            | 28.1             |
| 1     | 18.5           | 92.6            | 18.5            | 195.1            | 183.3            | 23.0             |

**Table 14.** Equilibrium distances, R, between the cations and the C atom of CO molecules for the interaction of CO molecules with different Si/Al ratios zeolites

| Si/Al | R      | I HCO | I LiCO | I NaCO | I BeCO | I MgCO | I CaCO |
|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 5     | R(X-C) | 1.492 | 2.107  | 3.081  | 1.821  | 2.494  | 4.276  |
|       | R(C-O) | 1.189 | 1.188  | 1.189  | 1.184  | 1.180  | 1.186  |
| 2     | R(X-C) | 1.501 | 2.121  | 3.100  | 1.838  | 2.507  | 4.297  |
|       | R(C-O) | 1.189 | 1.189  | 1.189  | 1.186  | 1.182  | 1.187  |
| 1     | R(X-C) | 1.509 | 2.145  | 3.117  | 1.847  | 2.511  | 4.312  |
|       | R(C-O) | 1.190 | 1.189  | 1.189  | 1.187  | 1.184  | 1.189  |

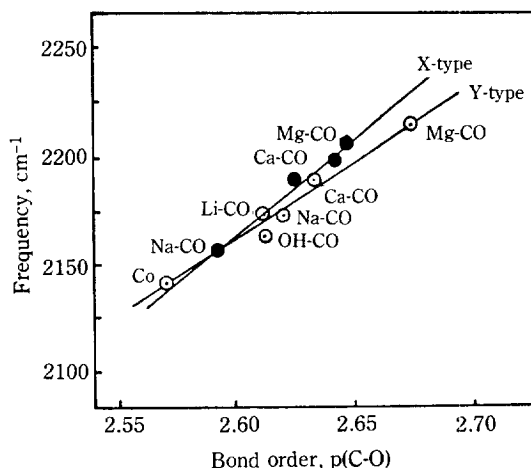
또한 양이온과 상호작용하고 있는 CO의 전자밀도의 변화로도 쉽게 알 수 있다.

다음은 제올라이트에 교환되어 있는 양이온과 CO가 상호작용할 때의 평형흡착거리를 Si/Al비에 따라 Table 14에 나타내었다. 평형흡착거리는 양이온의 종류에 따라  $H^+ < Be^{2+} < Li^+ < Mg^{2+} < Na^+ < Ca^{2+}$ 의 순서로 양이온의 크기와 같은 순서이었다. H와 CO간의 평형흡착거리,  $R(H \cdots C)$ 는  $1.5 \text{ \AA}$  정도로서 메틸알콜 dimer의 수소결합거리,  $R(H \cdots O)$ 인  $1.5 \text{ \AA}$ 와 같았다[4]. Na와 CO간의 흡착거리는  $3.1 \text{ \AA}$  정도로서  $Na^+$ 와 벤젠간의 흡착거리인  $3.1 \text{ \AA}$ ,  $Na^+$ 와 톨루엔의 흡착거리인  $3.2 \text{ \AA}$ 와 거의 같았다.  $Mg^{2+}$ 와 CO간의 평형흡착거리로  $2.5 \text{ \AA}$  정도로서  $Mg^{2+}$ 와 벤젠간의  $2.3 \text{ \AA}$ ,  $Mg^{2+}$ 와 톨루엔간의  $2.6 \text{ \AA}$ 와 비슷한 값이었다[5]. 즉 양이온과 CO간의 평형흡착거리로 제올라이트나 흡착 분자의 전자상태에도 약간의 영향은 있지만 그보다도 양이온의 크기가 정전기적 장의 세기에 관련이 많은 것으로 생각된다.

### 3-5. CO Bond Frequency

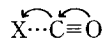
제올라이트에 교환된 양이온과 CO가 상호작용하면 C-O간의 결합강도는 변화를 가져오게 된다. Free CO의 IR 흡수띠는  $2143 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 데, CO가 양이온과 상호작용하면 흡수띠크는 높은 파수쪽으로 이동한다. 만일 양이온이 전이금속의 경우에는 Back-donation에 의하여 흡수띠는 낮은 파수쪽으로 이동한다. CNDO/2 계산에서도 양이온과 상호작용할 때의 CO 결합차수로 2.577인 데, 양이온과 결합하면 2.600-2.688 정도로 증가한다. 여기서는 Angell[6, 7] 등이 X-, Y-type 제올라이트에 CO가 흡착될 때 얻은 CO의 IR 진동수와 CNDO/2 계산으로 얻어진 C-O간의 결합차수와와의 상관관계를 조사하였다.

X-type 제올라이트는 Si/Al의 비가 1일 때이고, Y-type 제올라이트는 골격 중의 70% 정도가 Si/Al



**Fig. 2.** Correlation between the vibrational frequencies,  $\nu_{C=O}$ , of CO interacting with the cations located in the zeolites and the bond orders calculated for corresponding CO,  $p(C-O)$ .

의 비가 2이므로, Si/Al의 비가 각각 1, 2일 때의 CNDO/2 계산으로 얻어진 C-O 결합차수와 X-, Y-type 제올라이트에서 얻어진 CO의 진동수를 plot 하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 이들은 좋은 직선관계를 보여주었다. Table 7-12에서도 알 수 있듯이 제올라이트 골격 내의 Al의 양이 증가하면 C-O 결합차수가 감소하는 데, Fig. 2에서도 Y-type에 흡착된 CO가 X-type에 흡착된 CO보다 더 낮은 파수에서 나타났다. 이것은 제올라이트 골격 내에 Al의 양이 증가하면 CO로부터 양이온으로의 전자의 이동이 적어지고 따라서 C-O 결합차수에 변화가 적어지기 때문이다. 결국 C-O 결합의 강화는 CO분자와 O원자의 전자가 다음 그림과 같이 이동하면서 일어난다.



즉 O 원자의 비결합전자가 결합에 참여함으로써 C-O 결합의 강화가 일어난다.

따라서, 만일 CO가  $X \cdots O \equiv C$ 의 형태로 결합이 일어난다면 C 원자는 비결합전자가 없으므로 O-C 간의 결합은 약화되며 IR의 낮은 파수로 이동할 것이다. CNDO/2 계산에 의해서도 이러한 사실은 확인되어 있다[8].  $X \cdots C \equiv O$  type의 interaction 에너지는  $X \cdots O \equiv C$ 의 경우보다 2배 가량 된다.

#### 4. 결 론

여러 가지 양이온이 교환된 제올라이트와 CO 간의 상호작용을 CNDO/2 법으로 계산하였다.

제올라이트에 교환된 양이온과 CO 간의 상호작용의 세기는  $Be^{2+} > Mg^{2+} > Li^{+} > Ca^{2+} > Na^{+} > H^{+}$ 의 순서이었으며, 이것은 양이온의 정전기적 장의 세기와 일치하였다.

CO 분자가 제올라이트에 흡착될 때 CO의 C-O 간

결합차수는 증가하였으며, 이것은 IR 결과와 좋은 상관관계를 나타내었다.

#### REFERENCES

1. Kieselev, A.V. and Lygin, V.I.: "Infrared Spectra of Surface Compounds", Wiley, New York (1975).
2. Breck, D.W.: "Zeolite Molecular Sieve", Wiley, New York (1974).
3. Flanigen, E.M., Khatami, H., and Szymanski, H.A.: *Adv. Chem. Series*, **101**, 201 (1971).
4. 김종택, 박두선: 대한화학회지, **31**, 3 (1987).
5. Geschke, D., Hoffmann, W.D., and Deininger, D.: *Sur. Science*, **57**, 559 (1976).
6. Angell, C.L. and Schaffer, P.C.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1423 (1966).
7. Angell, C.L. and Schaffer, P.C.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 2420 (1966).
8. 김종택, 박두선: 대한화학회지, **31**, 14 (1987).