

緩衝材性能最適化に関する
方法論の基礎的研究(Ⅱ)
(要 約)

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1997年 3 月

株式会社 三菱総合研究所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

緩衝材性能最適化に関する 方法論の基礎的研究(Ⅱ)

大久保博生*

要 旨

本年度は、まず前年度までに作成した総合評価フレームに基づき、統計解析フレームに最適点を決定するプロセスを追加した。

次に、物質移動抑制機能に関し、分子軌道に基づくベントナイトの吸着機能の計算を行った。

最後に改良化した緩衝材機能評価フレームに、吸着機能計算結果を反映する方法を検討した。

本報告書は、株式会社三菱総合研究所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号：080D0349

事業団担当部課及び担当者：環境技術開発推進本部 処分研究グループ

梅木 博之 殿

*地球環境研究センター エネルギー・資源研究部

This is a blank page.

A Fundamental Study on Optimization for Performance of Buffer Material:Part(II)

Hiroo Ohkubo*

Abstract

This year, based on the previous calculational framework, a first matter was to add a calculational process of determining optimum conditions to a multivariate statistical analysis framework.

Secondly, for assessing an effect of restraint on mass transfer, a calculation on sorption of bentonite has been executed by using a molecular orbital method.

Finally, a discussion has been made on how to reflect the calculational result of sorption on the improved calculational framework for assessing buffer material.

This report is the result of research conducted by Mitsubishi Research Institute, Inc. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No. :080D0349

Department, section, and the name of staff in charge:

Hiroyuki Umeki, Isolation System Research Program, Radioactive Waste Management Project, Environmental Technology Development Division

* Energy and Natural Resources Dept., Research Center for Environment and Development.

This is a blank page.

目 次

	ページ
まえがき	1
1 多変量最適化フレームの改良	3
2 分子軌道法に基づく吸着機能の解析	6
2.1 分子軌道法の概要	6
2.2 MOPAC	6
2.3 計算	7
2.3.1 電荷分布	7
2.3.2 フロンティア軌道	11
2.3.3 フロンティア電子密度	11
2.3.4 水分子集合体内部の水素結合力の評価	17
2.3.5 粘土鉱物が近傍の水分子の水素結合に及ぼす影響	18
2.3.6 粘土鉱物表面への水分子の吸着力	20
2.4 まとめ	21
3 物質移動抑制機能の総合評価フレームへの反映方法の検討	22
まとめ	23
参考文献	25

This is a blank page.

表 目 次

	ページ
表 1-1 緩衝材の機能に関する評価項目並びに測度	3
表 1-2 多変量解析用同定式	4
表 1-3 ピーク値算定結果による最適ケイ砂混合率(締固め圧力 $P = 20\text{MPa}$): 飽和時の止水性 α_5 のウェイトを入れた場合	5
表 2-1 粘土鉱物への水分子 1 個当たりの吸着力 (kcal/mol)	20

This is a blank page.

目 次

	ページ
図 1-1 二重ピークが認められた熱伝導重視ケース	5
図 2-1-1 clay5 への陽イオン吸着の様子	8
図 2-1-2 clay6 への陽イオン吸着の様子	9
図 2-1-3 clay7 への陽イオン吸着の様子	10
図 2-2-1 clay5 の求電子反応フロンティア電子密度	12
図 2-2-2 clay6 の求電子反応フロンティア電子密度	13
図 2-2-3 clay7 の求電子反応フロンティア電子密度	14
図 2-3-1 構造最適化後の求電子反応フロンティア電子密度 $0.01e/\text{\AA}^3$	15
図 2-3-2 構造最適化後の求電子反応フロンティア電子密度 $0.1e/\text{\AA}^3$	16
図 2-4 水素結合力のグラフ	17
図 2-5 水分子クラスターの吸着の様子	19

まえがき

高レベル放射性廃棄物地層処分における人工バリアシステムを構成する緩衝材の候補材料として、ベントナイトが有望視されている。しかし、ベントナイトのみで構成するよりもケイ砂を混合した方が、熱伝導性や経済性などの点から有利であるとも言われている。

本研究では、緩衝材におけるベントナイトとケイ砂の混合率について、含水比や締固め圧力といった製造特性を可変と考えた緩衝材性能最適化のための方法論について基礎的研究を行う。

そこで、本年度では、まず前年度までに作成した総合評価フレームに基づき、統計解析フレームに最適点を決定するプロセスを追加する。次に、物質移動抑制機能に関し、分子軌道法に基づくベントナイトの吸着機能の計算を行い、本総合評価フレームに必要なデータ等の整理を行う。これによって、わが国の高レベル放射性廃棄物地層処分の人工バリアシステムにおける緩衝材の仕様の検討に資することとする。

なお、本研究を進めるにあたり、東京大学工学部システム量子工学科 鈴木研究室の協力をいただいた。ここに深く謝意を表す次第である。

This is a blank page.

1. 多変量最適化フレームの改良

過去2ヶ年度に亘り作成・計算している緩衝材機能総合評価フレーム⁽¹⁾⁽²⁾は、表1-1の評価項目に対し、各定量的指標のパラメータ依存性を表1-2の多変数統計解析フレームによって同定した後、効用関数法に基づき、総合評価値を計算するものである。

本年度は、他のパラメータを与えたときの総合評価値を最大化する最適ケイ砂混合率を探索する計算プロセスを追加した。その結果、ローカル最適点を決定できるようになった。(表1-3に計算例を示す。但し、含水比15%ケースでは図1-1に示すようにピーク点が2ヶ所発生した。)

表1-1 緩衝材の機能に関する評価項目並びに測度

評 価 項 目		測 度
機械的安定性		一軸圧縮強さ(σ)
熱伝導性		熱伝導率(λ)
(自己)シール性		平衡膨潤圧力(P_s)
止水性	不飽和時	水分拡散係数(D)
	飽和時	透水係数(K)
化学的緩衝性		
核種吸着性		みかけの拡散係数(D_a)
		遅延係数(R)
		分配係数(K_d)

表 1 - 2 多変量解析用同定式

(1) 一軸圧縮強さ

$$\sigma = a_0 + a_1 w + a_2 \rho_d + a_3 R_s + a_4 w \rho_d + a_5 R_s \rho_d + a_6 w R_s + a_7 w \rho_d R_s$$

(2) 熱伝導率

$$\lambda = (1) \text{と同じ}$$

(3) 平衡膨潤圧力

$$\ln P_s = a_0 + a_1 R_s + a_2 \rho_d + a_3 R_s \rho_d + \ln(a_4 + a_5 w)$$

(但し、今回も、右辺の対数項を $w = 0$ のまわりにテイラー展開した線形式を採用)

(4) 水分拡散係数

$$\ln D = a_0 + a_1 w + a_2 \rho_d + a_3 R_s + a_4 w \rho_d + a_5 R_s \rho_d + a_6 w R_s + a_7 w \rho_d R_s$$

(5) 透水係数

$$\ln K = (4) \text{と同じ (但し、平成 6,7 年度検討のデータ群(1)(2)には } w \text{ 可変データがなく、} w = 10\% \text{ ケースのみ)}$$

(6) 見かけの拡散係数 (i : 核種)

$$\ln D_{s,i} = a_{0i} + a_{1i} \rho_d + a_{2i} R_s + a_{3i} \rho_d R_s$$

(7) 乾燥密度

$$\rho_d = a_0 + a_1 R_s + a_2 w + a_3 P + a_4 w^2 + a_5 w^3$$

表 1 - 3 ピーク値算定結果による最適ケイ砂混合率 (締固め圧力 P=20MPa)

(飽和時の止水性 α_5 のウェイトを入れた場合)

含水比 w (%)	基準ケース	熱伝導重視ケース	核種吸着性重視ケース
0.0	0.000 (0.61592)	0.000 (0.52794)	0.000 (0.63078)
2.5	0.000 (0.59217)	0.000 (0.50757)	0.000 (0.61245)
5.0	0.000 (0.57348)	0.000 (0.49155)	0.000 (0.59772)
7.5	0.000 (0.57132)	0.000 (0.48972)	0.000 (0.59663)
10	11.503* (0.56415)	11.503* (0.51273)	11.503* (0.58784)
12.5	21.917* (0.54532)	21.917* (0.51670)	21.917* (0.56767)
15.0	28.575* (0.51687)	28.575* (0.50469)	28.575* (0.53932)
17.5	32.581* (0.51357)	40.000* (0.51111)	32.581* (0.53310)
20.0	35.459* (0.51335)	40.000* (0.51420)	35.459* (0.52986)

* は前年度の計算結果と違うもの。

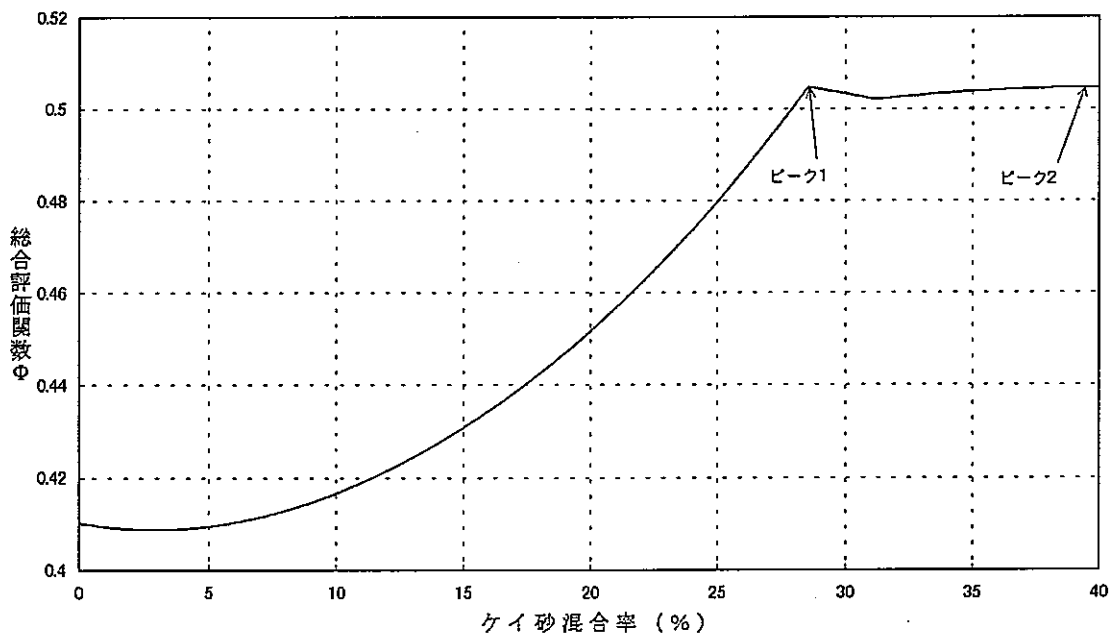


図 1 - 1 二重ピークが認められた熱伝導重視ケース

(α_2 のウェイト 2 倍、含水比 15% の場合)

2. 分子軌道法に基づく吸着機能の解析

2.1 分子軌道法の概要

分子軌道法とは、分子が持つ物理的・化学的性質を、量子力学的計算によって定量的に（場合によっては半定量的に）予言することができる方法である。なぜなら、

- ① 分子の性質は、分子中の電子の振る舞いによって規定されている
- ② その電子の振る舞いは、シュレディンガーの波動方程式に従う
- ③ 従って、目的分子に対するシュレディンガーの波動方程式を解くこと（分子軌道法）によって、その分子の性質を知ることができる

からである。

この分子軌道法は、これまで主に比較的低分子の有機化合物を対象とし、その反応性・合成・触媒作用に対して輝かしい成果をあげてきている。有名な例がウッドワード・ホフマン則や福井博士のフロンティア電子論であろう。さらに、近年は分子軌道法自身の発達に伴って予言の定量性・信頼性が一段と高まり、実験的に知ることが困難な情報を化学的精度で得ることができるようになってきている。

2.2 MOPAC

MOPAC は主として化合物の電子状態・最適化構造・生成熱・反応過程・振動解析・熱化学諸量（エンタルピー・エントロピー・自由エネルギー・分配関数）超分極率等を、化学的に有意な精度で求めるために、J. P. Stewart によって完成された半経験的分子軌道法のプログラムパッケージである。現在、重原子（水素以外の原子のこと）が5~6個までの分子の計算は GAUSSIAN と呼ばれる *ab initio* プログラムパッケージで行い、それ以上の大きさの分子の計算は MOPAC で行うというのが計算化学の常套となっている。

本研究では、MOPAC に含まれる計算手法のうち、「総合的に最も高性能であり、特に第三周期の元素を含む分子の計算に対して有効な」MNDO-PM3 法⁽³⁾を使用した。

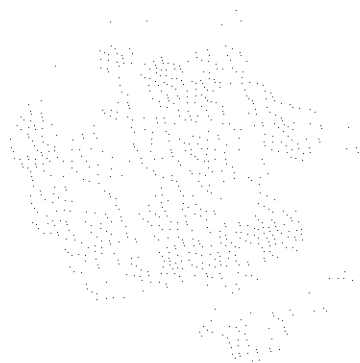
2.3 計算

ここでは、以下の計算を実施・解析した。

2.3.1 電荷分布

粘土鉱物は一般に $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 及び $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ といった陽イオンの同型置換により、負に帯電している⁽⁴⁾。この負電荷によって粘土鉱物表面の性質や単位層同士の相互作用などが大きく影響を受ける。そこで、このような同型置換を行ったクラスターの電荷分布の計算を行った。なお、同型置換を行う前のクラスターを clay5、 $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ という同型置換を行ったクラスターを clay6、 $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ という同型置換を行ったクラスターを clay7 と名付け、今後この呼称を用いることとする。

図 2-1 に、陽イオンを吸着させた粘土鉱物の電荷分布計算結果に基づく吸着の様子を示す。



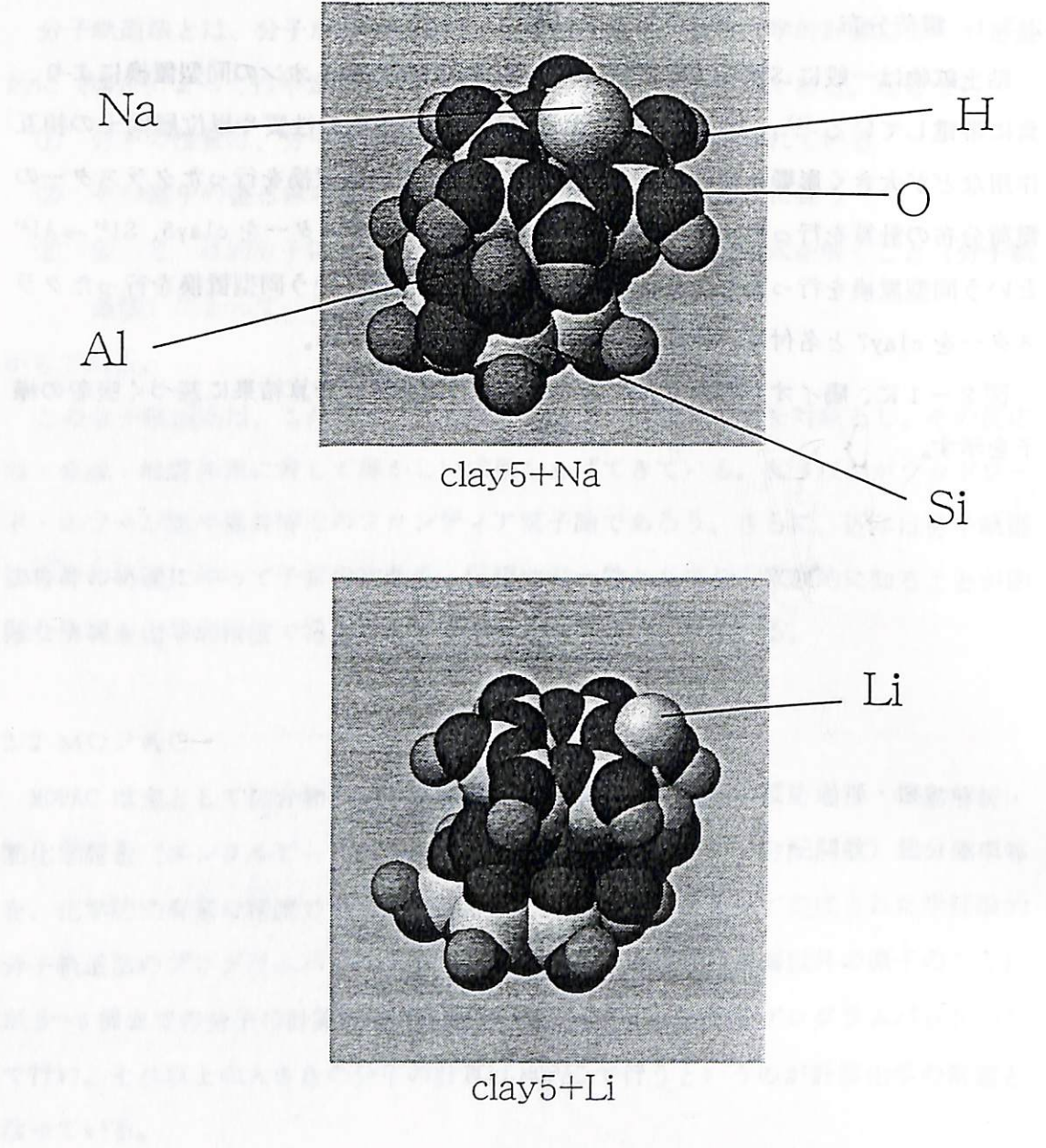
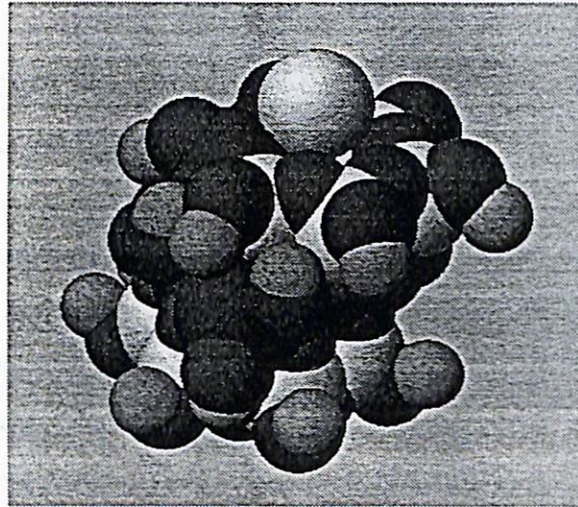
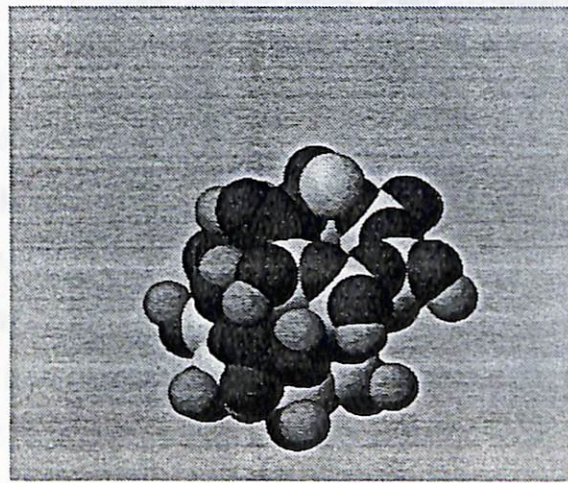


図 2-1-1 clay5 への陽イオン吸着の様子

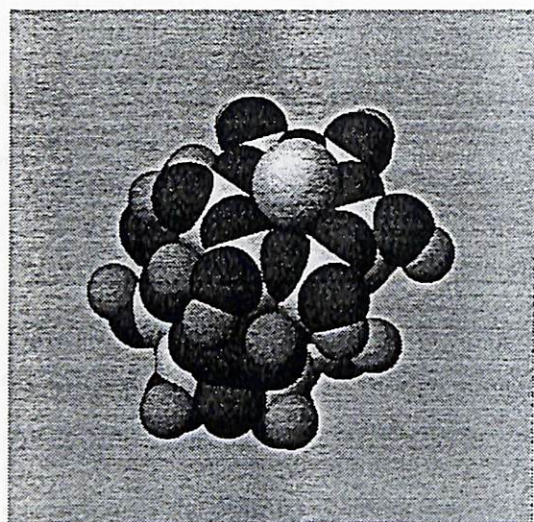


clay6+Na

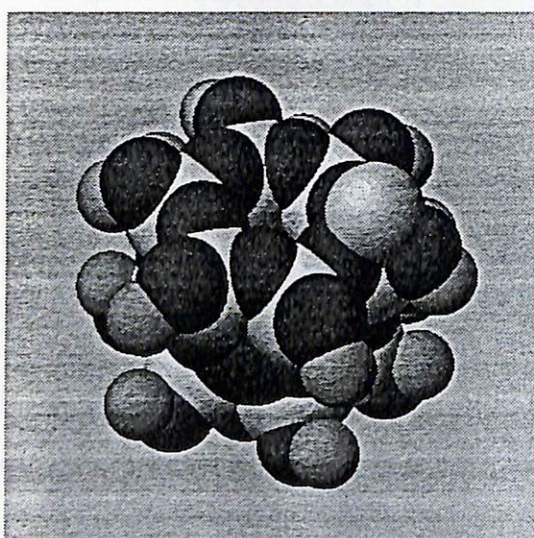


clay6+Li

図 2-1-2 clay6 への陽イオン吸着の様子



clay7+Na



clay7+Li

図 2-1-3 clay7 への陽イオンの吸着の様子

2.3.2 フロンティア軌道

分子軌道のうち最もエネルギー順位の高い被占軌道を、HOMO (highest occupied molecular orbital) といい、最もエネルギー準位の低い空軌道を LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) という(両者をまとめてフロンティア軌道という)。化学反応の際にはこのHOMO、LUMOが決定的に重要な役割を果たすことができることが知られている。粘土鉱物への表面吸着現象の際には、粘土鉱物の表面に位置するHOMO、LUMOが吸着サイトの決定、吸着力などに強く影響することから、このHOMO、LUMOを計算した。

2.3.3 フロンティア電子密度

一般に、フロンティア軌道といえばHOMO、LUMOを指す場合が多いが、正確にはそうではない。化学反応の前後の分子の状態を調べて反応部位などの情報からつきとめられた、化学反応に関与する軌道(これがフロンティア軌道の大まかな定義である)がHOMO、LUMOではないことがある。化学反応を決定するのは、軌道のエネルギーだけではなく、他に、空間配置・位相などが関与するからである。

一般に多くの原子からなる高分子は、エネルギー準位の接近した多数の分子軌道を持ち、分子量の増大とともに次第にその順位を接近させる。従って、HOMO、LUMO以外にもそれに近いエネルギー準位を持つ分子軌道が多数存在していて、それらのうちの幾つかが、空間配置・位相などといった条件でHOMO、LUMOよりも有利になることがある。

このような、HOMO、LUMOに近い準位を持ち化学反応を決定する可能性のある軌道の効果を定量的に判断するため、福井によりフロンティア電子密度^{(5), (6)}という量が導入された。図2-2は電子密度が $0.01e/\text{\AA}^3$ の等電子密度面である。また、図2-3には、Clay5, 6, 7 に対する構造最適化後のクラスターのフロンティア電子密度計算後の電子密度を示す。

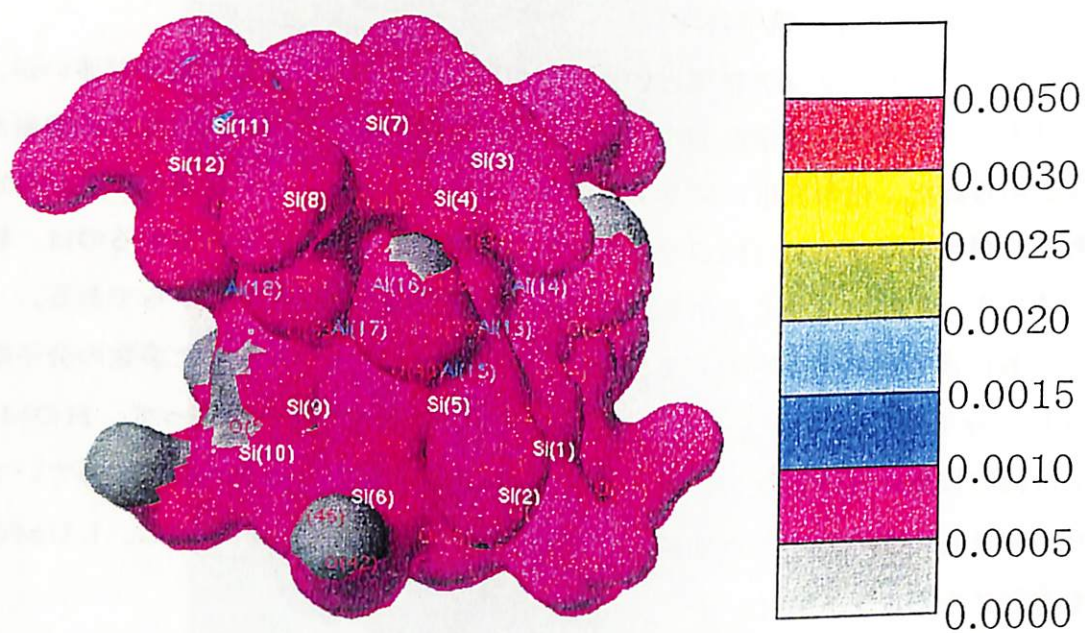


図 2 - 2 - 1 clay5 の求電子反応フロンティア電子密度

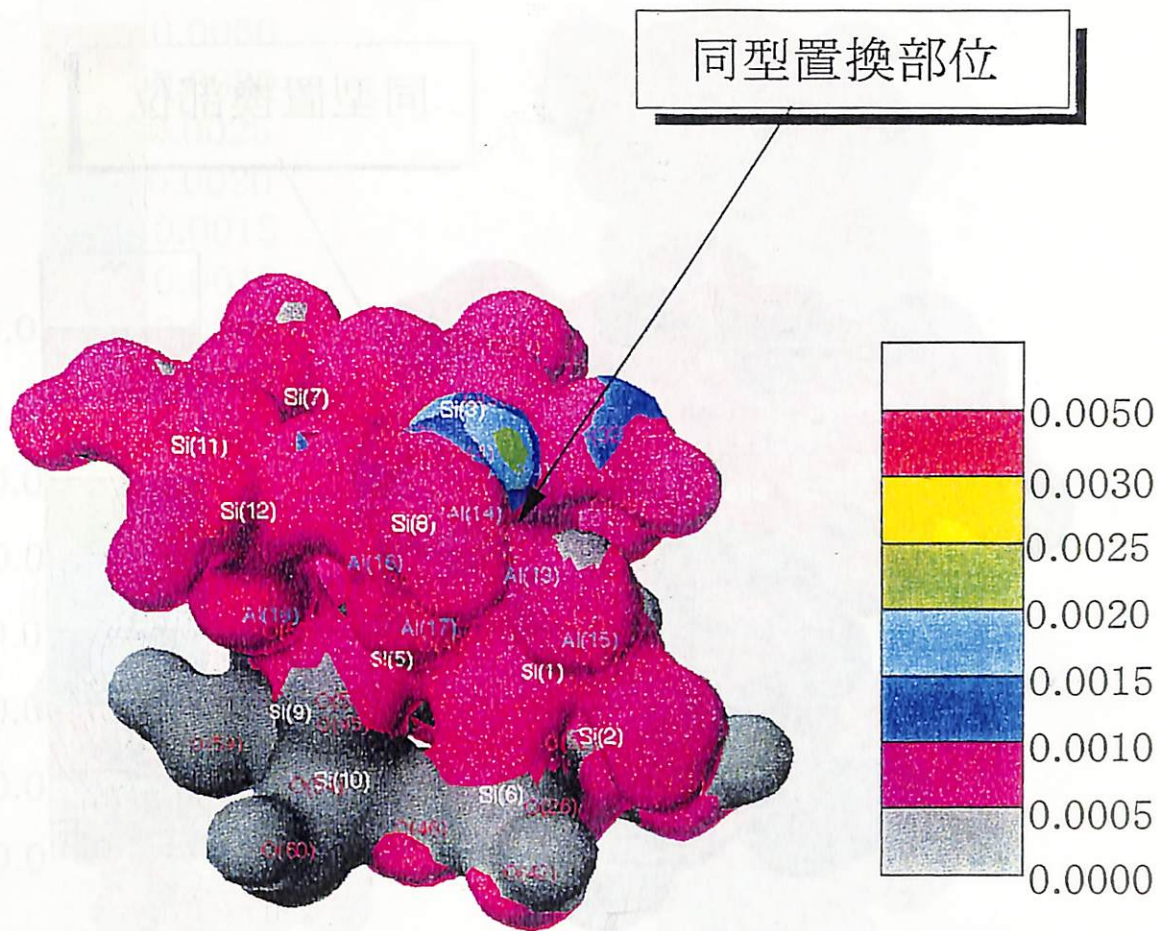


図 2-2-2 clay6 の求電子反応フロンティア電子密度

同型置換部位

同型置換部位

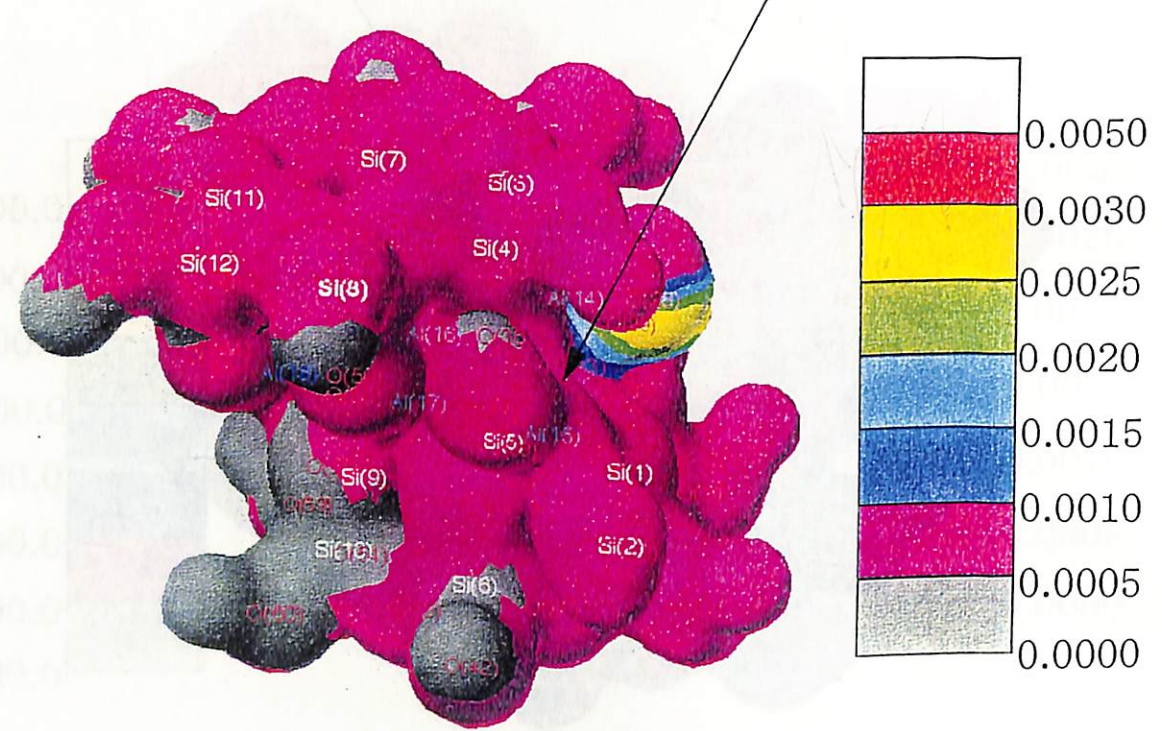
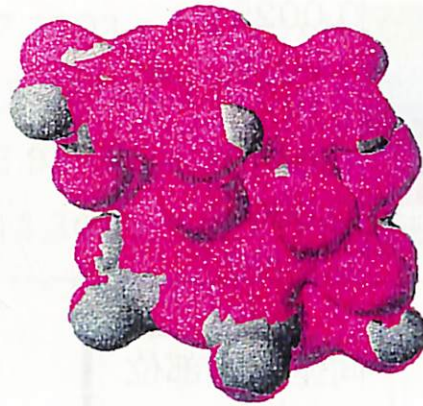
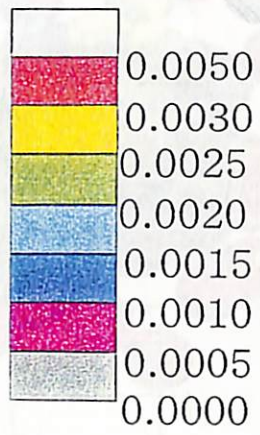


図 2-2-3 clay7 の求電子反応フロンティア電子密度

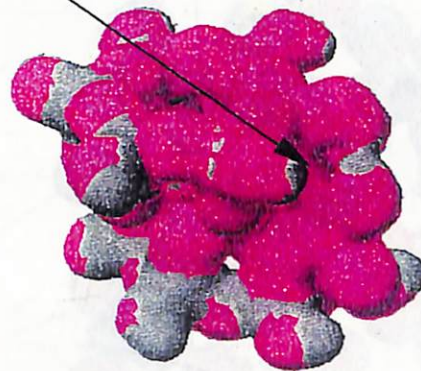


clay5

同型置換部位



clay6



clay7

図 2-3-1 構造最適化後の求電子反応フロンティア電子密度 $0.01e/\text{\AA}^3$

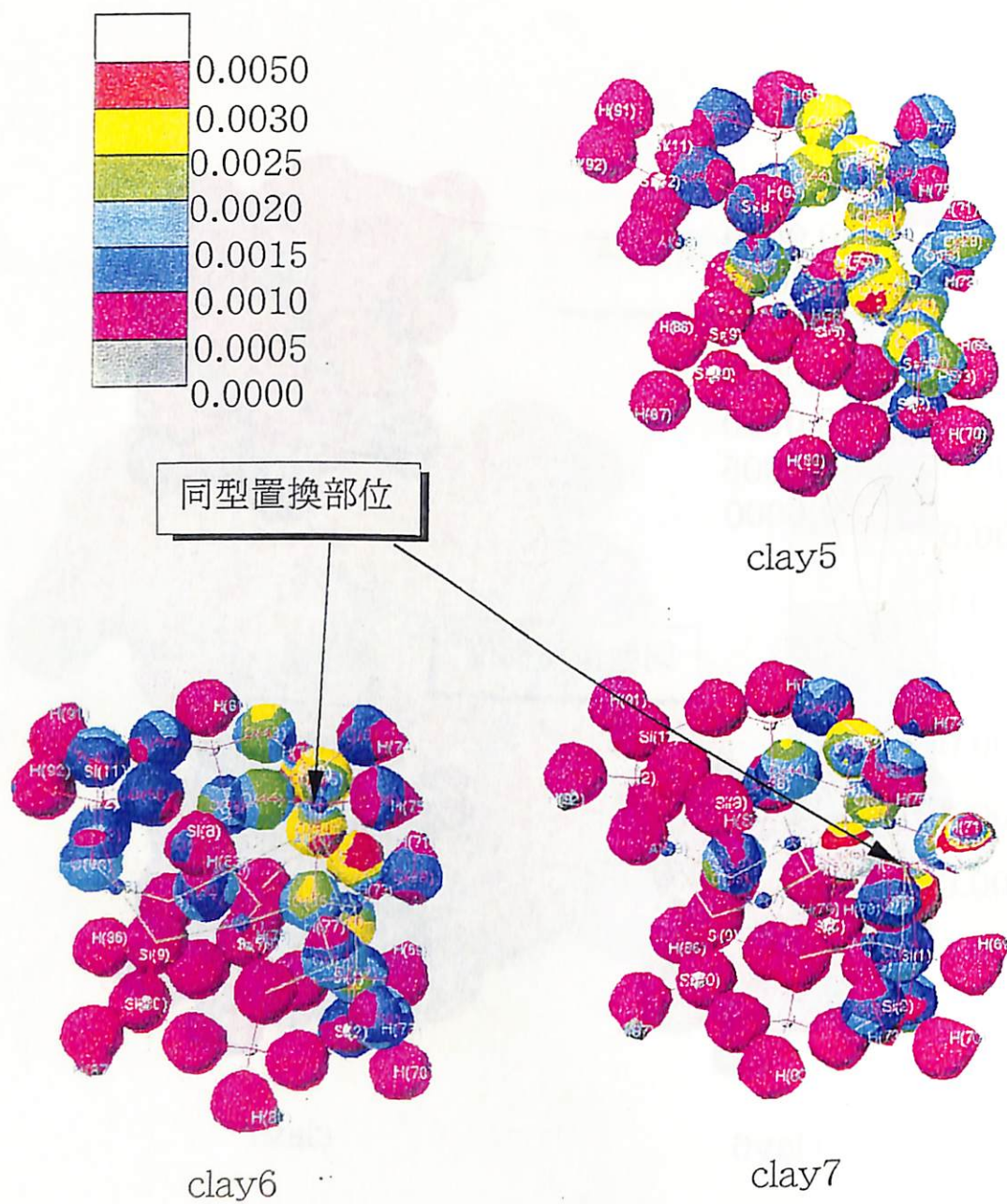


図 2-3-2 構造最適化後の求電子反応フロンティア電子密度 $0.1e/\text{\AA}^3$

2.3.4 水分子集合体内部の水素結合力の評価

粘土鉱物と水の相互作用を研究していく上で、バルクの水分子すなわち粘土鉱物との相互作用を考慮しないときの水分子の水素結合力を知る必要がある。このセクションでは、水分子のみからなるクラスターの水素結合の強さを計算した(図2-4参照)。

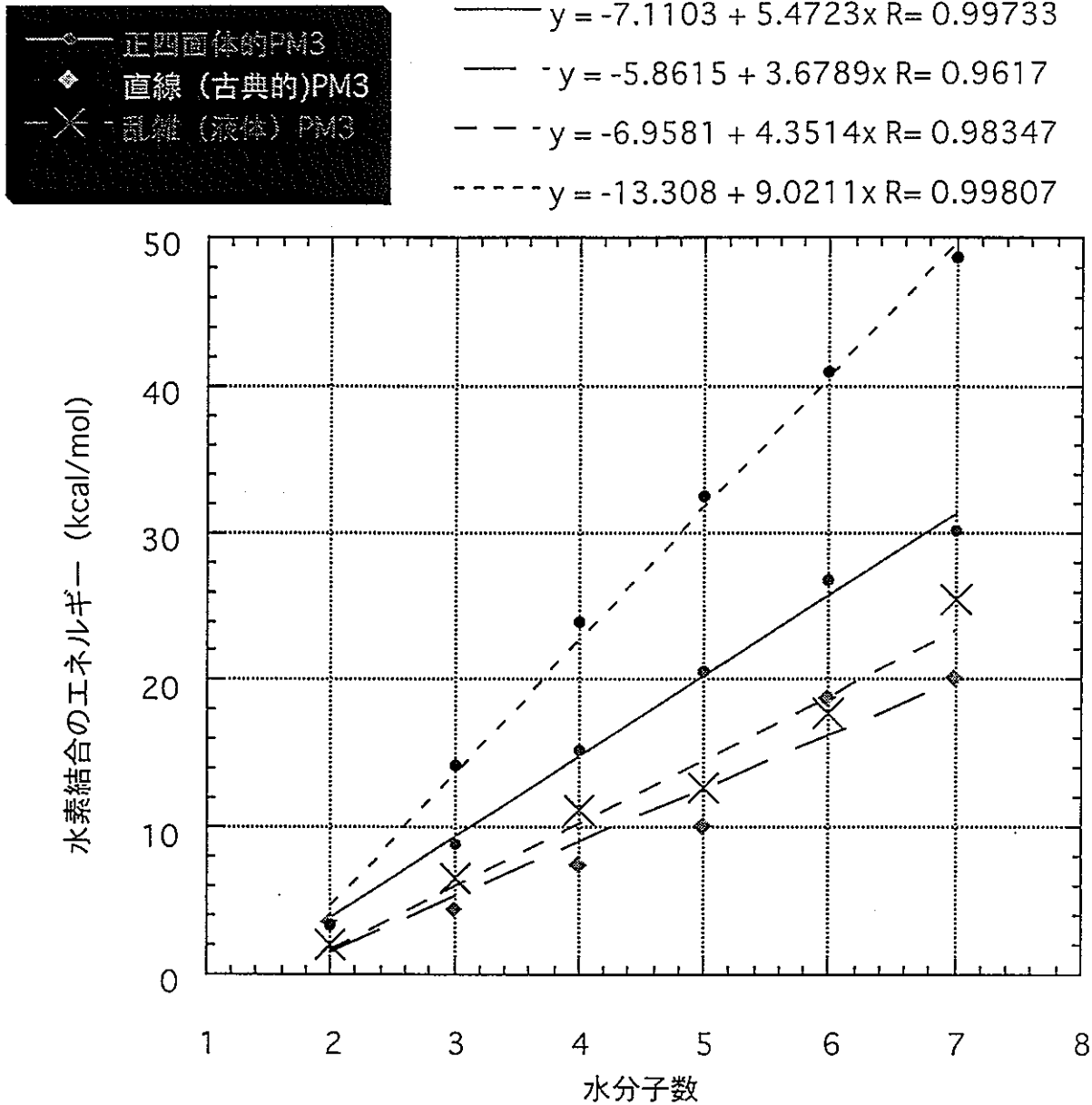


図2-4 水素結合力のグラフ

2.3.5 粘土鉱物が近傍の水分子の水素結合に及ぼす影響

粘土鉱物は、表面に電気陰性度が高く水素結合を作りやすいO原子を多数配置している上に、負に帯電していたり、陽イオンを吸着していたりと、周囲の水の水素結合力に影響を及ぼす可能性がある要素を多く持っている。

表面には接していないが、粘土鉱物の影響を受ける領域外でもないという、表面とバルクの間の水は、粘土鉱物によってどのような影響を受けるであろうか？ここでは、粘土鉱物が近傍の水分子の水素結合に与える影響が粘土鉱物の種類にどう依存するかを計算で求めた。計算に使用した粘土鉱物のクラスターは clay5、clay6、clay7 であり、それぞれに層間陽イオンとして Li、Na を吸着させたものと、陽イオン吸着なしのものを用意した。

具体的な計算手順は

- ① 粘土鉱物クラスターの構造は固定して、近傍に置いた陽イオンの座標を最適化し、生成熱を求める。
- ② 乱雑に(適当に)配置した5個の水分子に、構造最適化を行い水分子の集合体のクラスターを作る。
- ③ ①で作られた「粘土+イオン」の近傍に、②で得られた水分子クラスターを置き、「粘土+イオン」の構造は固定して、水分子クラスター部分のみの構造最適化を行い、生成熱を求める。
- ④ ③で得られた「粘土+イオン+水分子5個」のクラスターから、粘土鉱物から最も遠い水分子以外の4個の水分子を取り除き「粘土+イオン+最も遠い水分子」のクラスターを作り全体の構造を固定して生成熱を求める。
- ⑤ ③で得られた「粘土+イオン+水分子5個」のクラスターから、粘土鉱物から最も遠い水分子を取り除き、全体の構造を固定して生成熱を求める。

このようにして、生成熱を求めておいて次式に従って、水素結合のエネルギーを評価した。

「水素結合のエネルギー」 = $Q_1 + Q_2 - Q_3 - Q_4$ (1)

Q_1 : ①で求めた生成熱

Q_2 : ③で求めた生成熱

Q_3 : ④で求めた生成熱

Q_4 : ⑤で求めた生成熱

各粘土鉱物への水分子集合体の吸着の様子を図2-5に示す。

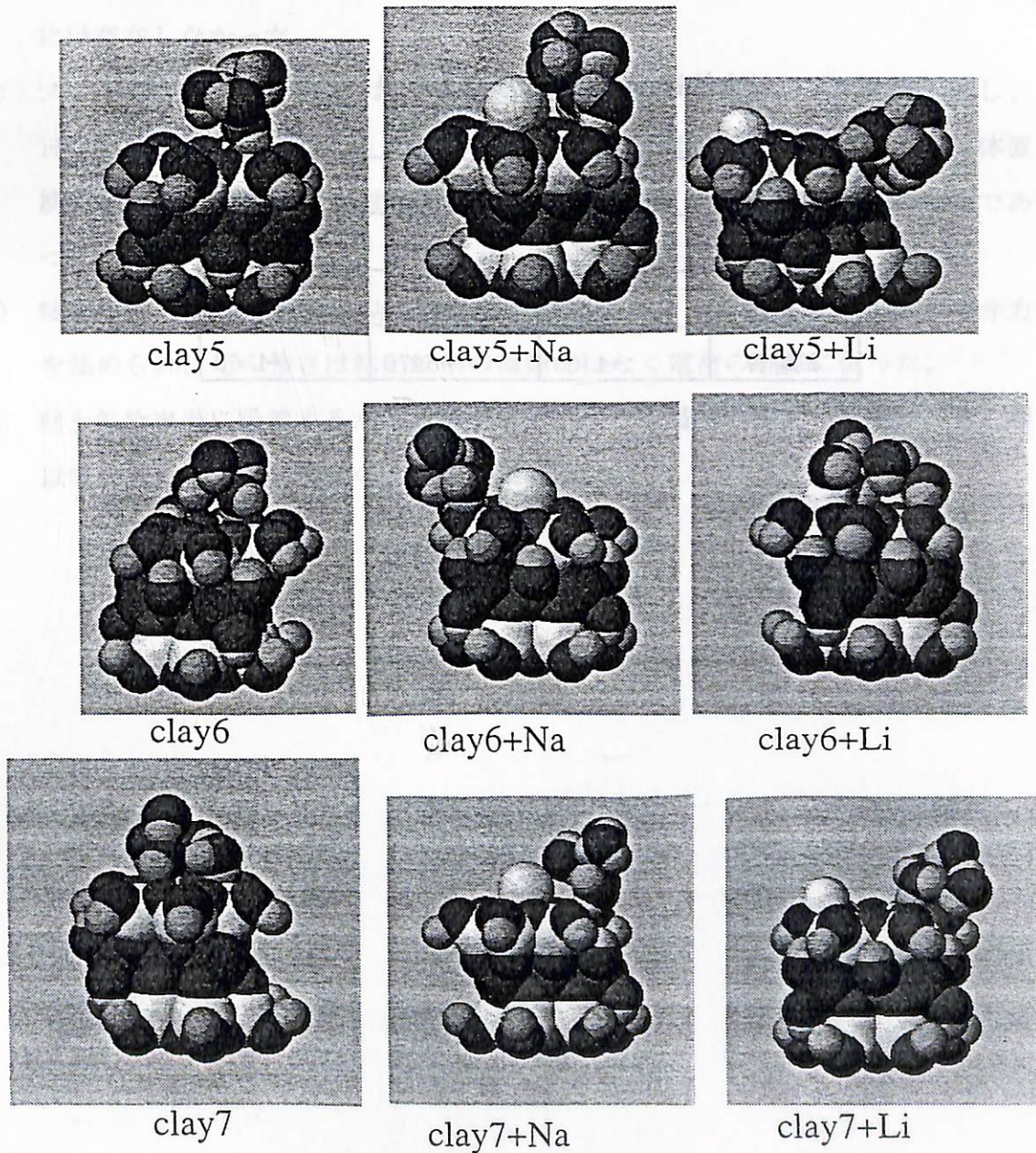


図2-5 水分子クラスターの吸着の様子

2.3.6 粘土鉱物表面への水分子の吸着力

粘土鉱物の層間には層間水が存在している⁽⁴⁾が、この層間水の性質はバルクの水のそれと違ったものであるという予測がされている⁽⁴⁾、⁽⁷⁾、⁽⁸⁾。粘土鉱物クラスターの表面に3層の水分子を積み上げ、各々の層での水分子1個当たりの平均的吸着力(粘土鉱物への拘束力)を計算した(表2-1参照)。

表2-1 粘土鉱物への水分子1個当たりの吸着力 (kcal/mol)

	clay5	clay6	clay7
1層目	-5.03	-7.08	-7.59
2層目	-3.88	-5.69	-6.05
3層目	-4.03	-5.79	-4.68

2.4 まとめ

以上の計算結果から得られた知見をまとめたものを下記に示す。

- ① 同型置換による過剰負電荷は定説と異なり表面酸素原子には分布しなかった。
- ② 同型置換により粘土鉱物表面に生じると思われたHOMO、LUMOは表面部には存在しなかった。
- ③ フロンティア電子密度は同型置換位置の隣の酸素原子に多く分布し、HOMO、LUMO近くのエネルギーの軌道の影響の合計を見ると、四面体置換の粘土鉱物は同型置換部位に隣接する表面O原子が求電子反応に活性であった。
- ④ 粘土鉱物近傍の水分子は粘土鉱物及び層間陽イオンの電荷により水素結合力を強められ、その強さは粘土鉱物の種類ではなく電荷の有無に依った。
- ⑤ 粘土鉱物表面に吸着する水は、第一層では氷と同程度の拘束力を受け、第二層以降は液体の水と同程度の拘束力を受ける。

3. 物質移動抑制機能の総合評価フレームへの反映方法の検討

2章で解析した緩衝材の物質移動抑制機能を、1章で改良した緩衝材機能総合評価フレームに反映する方法を検討した。

表1に示したように、物質移動抑制機能は、核種吸着性という評価項目の一つと考えられる。従って、その定量的評価指標として、粘土鉱物の陽イオン吸着特性値 α_7 を設定し、その効用関数 $u_7(\alpha_7)$ と重要度 w_7 (但し $\sum_{i=1}^7 w_i = 1$, $w_i \geq 0$ for $i=1, 2, \dots, 7$)とを与えることにより、本総合評価フレームに組み込むことが可能である。

なお、ケイ砂混合率や含水比、締固め圧力の変化によって α_7 の値がどう変わるかを実験的に把握したデータを本評価フレームに用いることが可能ならば、さらに、 w_7 を変えることによる最適ケイ砂混合率値への影響可能性を定量的に分析・評価し得る。

ま と め

本年度に実施した検討項目は以下の通りである。

- (1) 前年度までに作成・改良化している総合評価フレームに基づく、統計解析フレームにローカル最適点を決定するプロセスの追加
- (2) 物質移動抑制機能に関し、分子軌道法に基づくベントナイトの吸着機能の計算
- (3) 緩衝材機能評価フレームに(2)の計算結果等を反映する方法の検討

今後の課題として、以下のものが指摘し得る。

- (1) 本年度追加した最適化ルーチンをグローバル最適点を決定するプロセスに改良化すること、及び
- (2) (1)で改良化された評価フレームにベントナイトの吸着機能の評価値を組み込んだ場合の最適ケイ砂混合率の変化についてのケース・スタディを行うこと

This is a blank page.

参 考 文 献

- (1) (株)三菱総合研究所：「緩衝材性能最適化に関する方法論の基礎的研究」PNC ZJ1222 96-008(1996).
- (2) (株)三菱総合研究所：「緩衝材性能に関する予備的評価フレームの試行」
動力炉・核燃料開発事業団 成果報告書 (1995).
- (3) J. J. P. Stewart : J. Comp. Chem., Vol. 12, No. 3, pp320-341(1991).
- (4) 白水 晴雄：「粘土鉱物学」
- (5) I. フレミング：「フロンティア軌道法入門」
- (6) K. Fukui : J. Chem. Phys., 11, pp1433-1422.
- (7) S. Sato : Nuclear Technology, Vol. 115, pp73-80(1996).
- (8) 佐藤 努：鉱物学雑誌，第 25 巻，第 3 号，pp99-110(1996).

A Fundamental Study on Optimization
for Performance of Buffer Material:(Part II)

(Summary)

(REPORT ON RESULT OF PNC-COMMISSIONED RESEARCH)

March, 1997

Mitsubishi Research Institute, Inc.

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Please contact about this paper as follows below:

Technical Evaluation and Patent Office, Technology Management

Division, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

9-13, 1-chome, Akasaka , Minato-ku, Tokyo 107, Japan

A Fundamental Study on Optimization for Performance of Buffer Material:Part(II)

Hiroo Ohkubo*

Abstract

This year, based on the previous calculational framework, a first matter was to add a calculational process of determining optimum conditions to a multivariate statistical analysis framework.

Secondly, for assessing an effect of restraint on mass transfer, a calculation on sorption of bentonite has been executed by using a molecular orbital method.

Finally, a discussion has been made on how to reflect the calculational result of sorption on the improved calculational framework for assessing buffer material.

This report is the result of research conducted by Mitsubishi Research Institute, Inc. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No. :080D0349

Department, section, and the name of staff in charge:

Hiroyuki Umeki, Isolation System Research Program, Radioactive Waste Management Project, Environmental Technology Development Division

* Energy and Natural Resources Dept., Research Center for Environment and Development.

This is a blank page.

緩衝材性能最適化に関する 方法論の基礎的研究(Ⅱ)

大久保博生*

要 旨

本年度は、まず前年度までに作成した総合評価フレームに基づき、統計解析フレームに最適点を決定するプロセスを追加した。

次に、物質移動抑制機能に関し、分子軌道に基づくベントナイトの吸着機能の計算を行った。

最後に改良化した緩衝材機能評価フレームに、吸着機能計算結果を反映する方法を検討した。

本報告書は、株式会社三菱総合研究所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号：080D0349

事業団担当部課及び担当者：環境技術開発推進本部 処分研究グループ

梅木 博之 殿

*地球環境研究センター エネルギー・資源研究部

This is a blank page.

TABLE OF CONTENTS

Foreword	1
1. Improvement on Multivariate Optimization Framework	3
2. Analysis of Absorption Capability Based on the Molecular Orbital Method	7
2.1 General Description of the Molecular Orbital Method	7
2.2 MOPAC	8
2.3 Calculation	8
2.3.1 Charge Distribution	8
2.3.2 Frontier Orbitals	13
2.3.3 Frontier Electron Density	13
2.3.4 Evaluation of Hydrogen Bonding Strength in Water Molecule Clusters	20
2.3.5 Effect of Clay Minerals on the Hydrogen Bonds of Adjacent Water Molecules	22
2.3.6 Absorption Strength of Water Molecules on Clay Mineral Surfaces	25
2.4 Conclusion	26
3. Consideration on How to Include the Performance of Restraint on Mass Transfer in the Total Assessment Framework	27
Afterword	29
References	31

This is a blank page.

CONTENTS OF TABLES

Table 1-1	Items and Measures for Assessing Performance of Buffer Material	4
Table 1-2	Multivariate Regression Equations.....	5
Table 1-3	Optimum Content of Silica Sand Determined by This Peak Searching Process (tightening pressure $P=20\text{MPa}$) (in case that weighting factor α_3 (resistance to water) >0)	6
Table 2-1	Absorption Strength per Water Molecule on Clay Mineral..	25

This is a blank page.

CONTENTS OF FIGURES

Figure 1-1	A Case of High Importance for Heat Conductivity Where Double Peak Points Occur (weight for α_2 is two times, w=15%)	6
Figure 2-1-1	Cation Absorption Behavior on Clay5.....	10
Figure 2-1-2	Cation Absorption Behavior on Clay6.....	11
Figure 2-1-3	Cation Absorption Behavior on Clay7.....	12
Figure 2-2-1	Frontier Electron Density Pattern Involved in Electrophilic Reactions of Clay5.....	15
Figure 2-2-2	Frontier Electron Density Pattern Involved in Electrophilic Reactions of Clay6.....	16
Figure 2-2-3	Frontier Electron Density Pattern Involved in Electrophilic Reactions of Clay7.....	17
Figure 2-3-1	Structurally Optimized Electrophilic Reaction Electron Density of $0.01e/\text{\AA}^3$	18
Figure 2-3-2	Structurally Optimized Electrophilic Reaction Electron Density of $0.1e/\text{\AA}^3$	19
Figure 2-4	Graph Showing Hydrogen Bonding Strength.....	21
Figure 2-5	Absorption of Water Molecule Clusters.....	24

Foreword

Sodium-bentonite is considered to be the most attractive buffer material in the engineered barrier system of HLW disposal. But, it is also said that the sodium bentonite mixed with silica sand could be better due to the improvement of heat conductivity and an economical point of view.

This is a fundamental study on optimization for performance of buffer material to discuss on how to determine the optimal ratio of mixing bentonite with silica sand when the content of water and tightening pressure are variable as parameters.

This year, based on the previous calculational framework, a first matter is to add a calculational process of determining optimum conditions to the multivariate statistical analysis framework.

The second matter is to assess an effect of restraint on mass transfer by executing a calculation on sorption of bentonite using a molecular orbital method, and then to arrange data and information required for the total assessment framework. Through these efforts, this report aims at a contribution to designing a buffer material in the engineered barrier of HLW disposal in Japan.

We express our gratitude to the staffs of Prof. Suzuki's laboratory (the department of quantum engineering and systems science, the faculty of engineering, University of Tokyo) for their collaboration.

This is a blank page.

1. Improvement on Multivariate Optimization Framework

The total assessment framework of the performance of buffer material which has been developed for these two years^{(1) (2)} is a mathematical model where a total assessment value can be calculated based on the utility theory after identifying the relationship between each quantitative indicator and its related parameters by a multivariate statistical analysis framework as shown in Table 1-2 for each assessment item listed up in Table 1-1.

This year, a calculational process has been added to this framework to search and determine an optimal value of the content of silica sand to maximize the total assessment value. Therefore, a local optimum can be obtained as shown in Table 1-3. (Note that the case with $w=15\%$ has double peak points as shown in Figure 1-1.)

Table 1-1 Items and Measures for Assessing Performance of Buffer Material

assessment item		measure
mechanical stability		one dimensional compression strength (σ)
heat conductivity		rate of heat conduction (λ)
self-sealing ability		equilibrium swelling pressure (P_s)
resistance to water	non- saturation case	water diffusion coefficient (D)
	saturation case	hydraulic conductivity (K)
chemical buffer ability		
nuclide sorption		apparent diffusion coefficient (Da)
		retardation factor (R)
		distribution coefficient (Kd)

Table 1-2 Multivariate Regression Equations

(1) unconfined compression strength : σ

$$\sigma = a_0 + a_1 w + a_2 \rho_d + a_3 R_s + a_4 w \rho_d + a_5 R_s \rho_d \\ + a_6 w R_s + a_7 w \rho_d R_s$$

(2) rate of heat conduction : λ

λ = the same as eq. (1)

(3) swelling pressure at saturation : P_s

$$\ln P_s = a_0 + a_1 R_s + a_2 \rho_d + a_3 R_s \rho_d + \ln(a_4 + a_5 w)$$

(in this study, the logarithmic function in the right-hand side has been expanded at $w=0$ by Taylor series)

(4) water diffusion coefficient : D

$$\ln D = a_0 + a_1 w + a_2 \rho_d + a_3 R_s + a_4 w \rho_d + a_5 R_s \rho_d \\ + a_6 w R_s + a_7 w \rho_d R_s$$

(5) hydraulic conductivity : K

$\ln K$ = the same as eq. (4)

(limited to $w=10\%$ case because of lack of data on variational data of w as investigated in these two years ⁽¹⁾ ⁽²⁾)

(6) apparent diffusion coefficient : $D_{.i}$ (i : nuclide)

$$\ln D_{.i} = a_{0i} + a_{1i} \rho_d + a_{2i} R_s + a_{3i} \rho_d R_s$$

(7) dry density : ρ_d

$$\rho_d = a_0 + a_1 R_s + a_2 w + a_3 P + a_4 w^2 + a_5 w^3$$

Table 1-3 Optimum Content of Silica Sand Determined by This Peak Searching Process
(tightening pressure P=20MPa)

(in case that weighting factor α_3 (resistance to water) >0)

content of water w (%)	base case		high importance for heat conductivity		high importance for nuclide sorption	
0.0	0.000	(0.61592)	0.000	(0.52794)	0.000	(0.63078)
2.5	0.000	(0.59217)	0.000	(0.50757)	0.000	(0.61245)
5.0	0.000	(0.57348)	0.000	(0.49155)	0.000	(0.59772)
7.5	0.000	(0.57132)	0.000	(0.48972)	0.000	(0.59663)
10	11.503*	(0.56415)	11.503*	(0.51273)	11.503*	(0.58784)
12.5	21.917*	(0.54532)	21.917*	(0.51670)	21.917*	(0.56767)
15.0	28.575*	(0.51687)	28.575*	(0.50469)	28.575*	(0.53932)
17.5	32.581*	(0.51357)	40.000*	(0.51111)	32.581*	(0.53310)
20.0	35.459*	(0.51335)	40.000*	(0.51420)	35.459*	(0.52986)

*means a value different from the previous calculational result⁽¹⁾

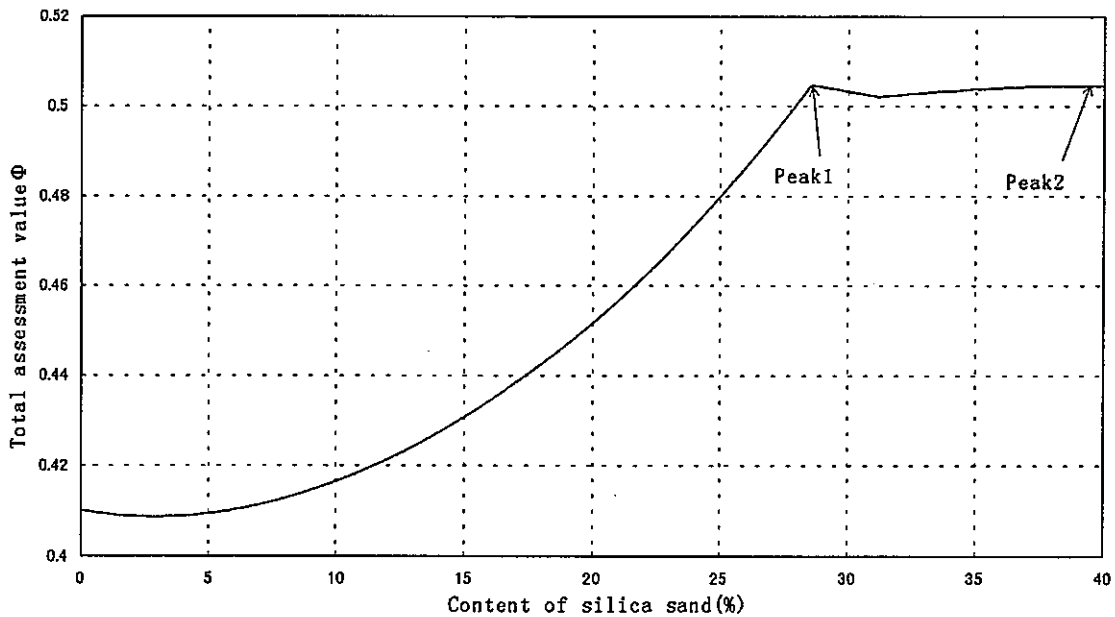


Figure 1-1 A Case of High Importance for Heat Conductivity Where Double Peak Points Occur (weight for α_2 is two times, w=15%)

2. Analysis of Absorption Capability Based on the Molecular Orbital Method

2.1 General Description of the Molecular Orbital Method

The Molecular orbital method is capable of predicting the physical and chemical properties of molecules in a quantitative (in some cases semi-quantitative) manner on the basis of quantum-mechanical calculation.

This is possible because:

- ① The properties of molecules are determined by the behavior of the electrons in the molecules.
- ② The behavior of these electrons is consistent with Schrödinger's wave equation.
- ③ It is therefore possible to determine the properties of such electrons by solving the Schrödinger wave equation with respect to the target electrons. (This is the molecular orbital method.)

The molecular orbital method has until the present been applied chiefly to organic substances with a relatively low molecular weight and has yielded some splendid results in the prediction of their properties, including reactivity, synthesis and catalytic behavior. The Woodward Hoffmann rule and Dr. Fukui's "frontier electron theory" may be seen as famous examples of this. As the molecular orbital method has achieved further development in recent years, so the quantitative accuracy and reliability of prediction based on this method has been significantly improved to such an extent that it is now possible to obtain, with a high degree of chemical accuracy, information about molecular properties that would be difficult to establish by experimental means.

2.2 MOPAC

MOPAC is a program package using a semi-empirical molecular orbital method. It was developed and completed by J.P. Stewart and is used to determine, with chemically significant accuracy, primarily the electron states of molecules (compounds), their optimized structure, heat of formation, reaction processes, oscillation analysis, thermodynamic values (enthalpy, entropy, free energy, and distribution function), and superpolarizability. At present, predictive calculations are being performed with the ab initio program package known as the Gaussian program for molecules with 5~6 "heavy" atoms (a term denoting any atom beyond hydrogen). This method (MOPAC) has advanced so far that it is now common practice in theoretical chemistry to perform calculations for molecules that are larger than this.

In this study, we have used the MNDO-PM3⁽³⁾ method which is one of the calculation procedures included in the MOPAC package. Its merit lies in the fact that "it offers the highest overall performance and is particularly effective in calculations for molecules including, elements of the third period (of the periodic table)."

2.3 Calculation

The following calculation has been performed and analyzed.

2.3.1 Charge Distribution

Clay minerals are negatively charged⁽⁴⁾ by isomorphic substitution of cations such as $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ and $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$. This negative charge has a major influence on the behavior of the clay mineral, including such properties as its surface characteristics and the interaction among the unit layers of the

mineral. In this context, we have calculated the charge distribution of a cluster in which the above isomorphic substitution has taken place. The pre-isomorphic substitution cluster was designated clay5. The cluster derived from this by isomorphic substitution of the type $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ was called clay6, and further, the cluster obtained by isomorphic substitution of the type $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ was described as clay7. These designations will be used in the following.

Figures 2-1 show the absorption behavior based on the calculation results for the charge distribution of clay minerals subjected to cation absorption.

In this context, we have calculated the charge distribution of a... in which the above isomorphous substitution has taken place. The... substitution... was designated "clay5". The... of the type... was... by... substitution...

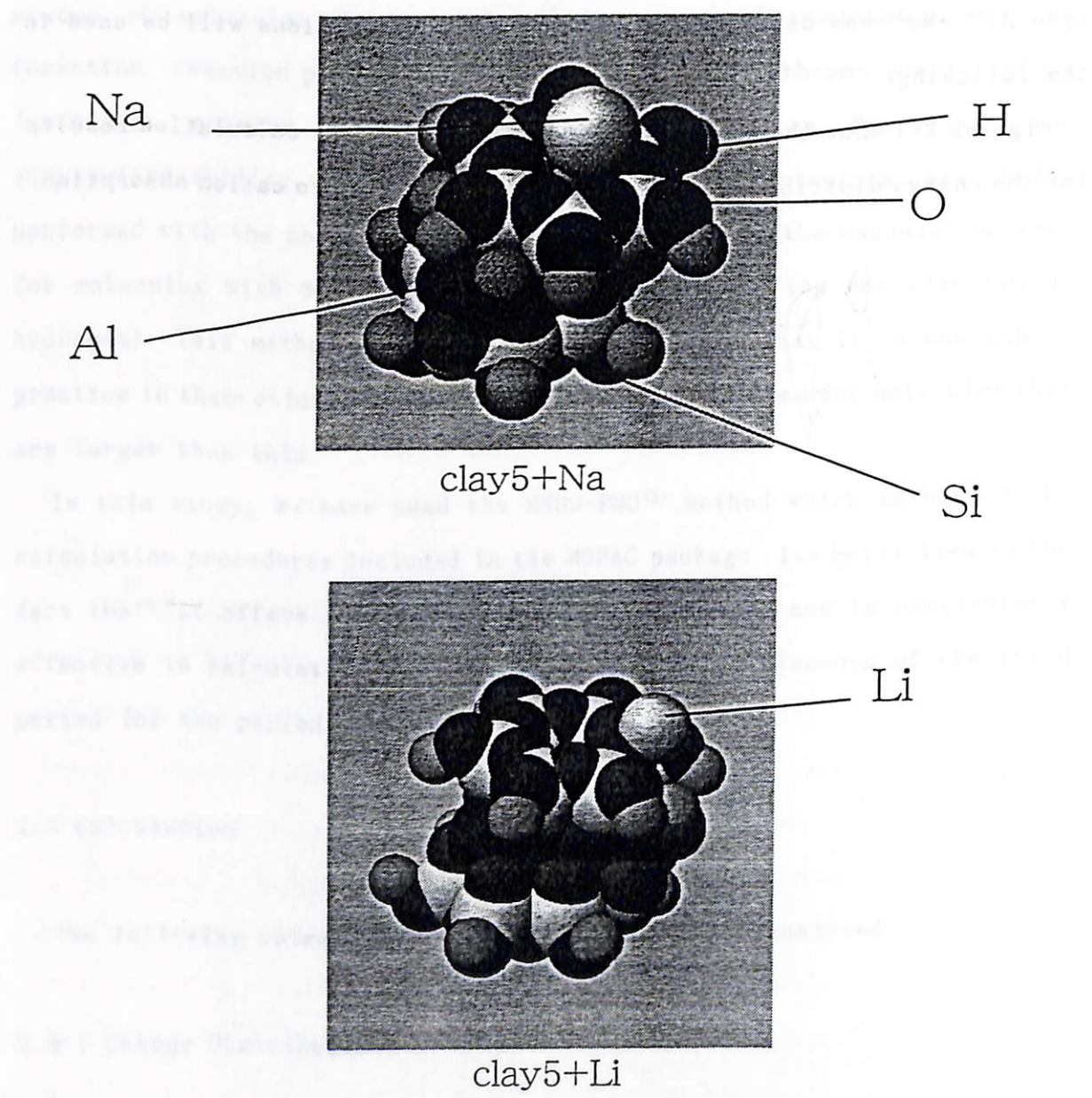
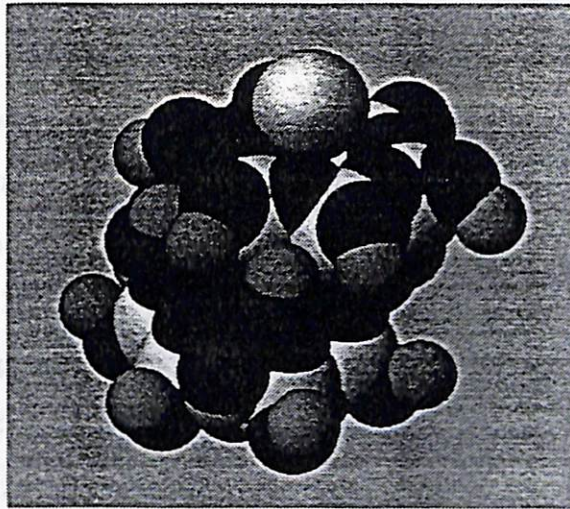


Figure 2-1-1 Cation Absorption Behavior on Clay5

2.3.2 Frontier Orbitals

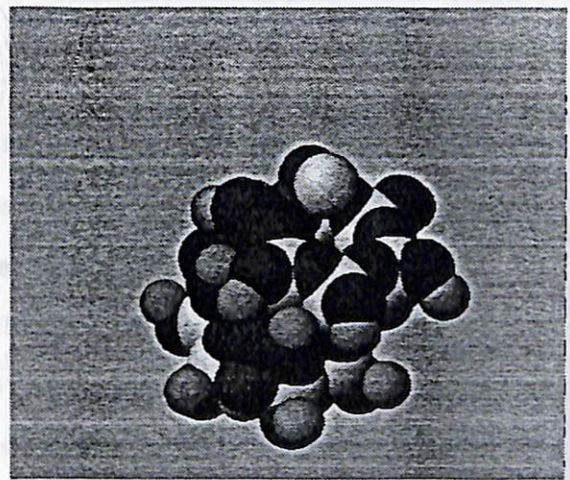
The highest occupied molecular orbital is referred to as HOMO (highest occupied molecular orbital) and the lowest unoccupied molecular orbital is referred to as LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). (The zero energy state is not to be confused with the zero energy state of the crystal lattice factor is the energy of the HOMO and LUMO of the crystal lattice. The importance and role of the absorption strength of the crystal lattice is not to be confused with the importance of the crystal lattice.)



clay6+Na

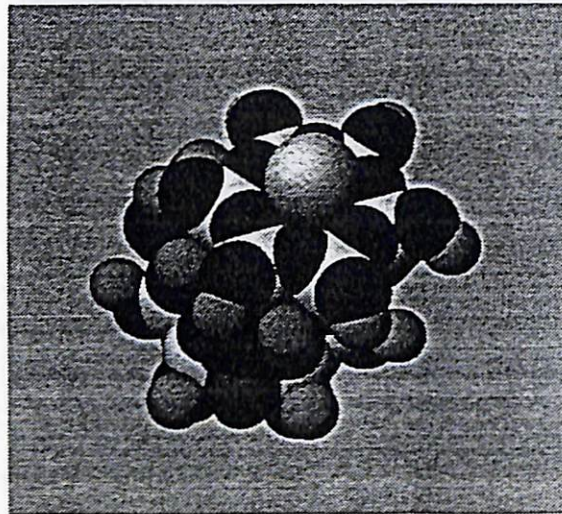
2.4.3 Frontier Orbitals

Generally, the energy levels of the HOMO and LUMO orbitals are investigated. The results show that the energy levels of the HOMO and LUMO orbitals are not the only reaction factors. The energy levels of the HOMO and LUMO orbitals are not the only reaction factors. The energy levels of the HOMO and LUMO orbitals are not the only reaction factors. The energy levels of the HOMO and LUMO orbitals are not the only reaction factors.

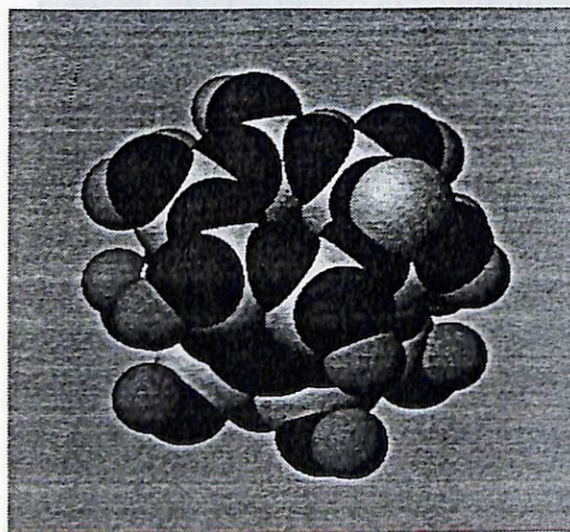


clay6+Li

Figure 2-1-2 Cation Absorption Behavior on Clay6



clay7+Na



clay7+Li

Figure 2-1-3 Cation Absorption Behavior on Clay7

2.3.2 Frontier Orbitals

The highest occupied molecular orbital is referred to as HOMO (highest occupied molecular orbital). This orbital has the highest energy state among the molecular orbitals. Conversely, the lowest unoccupied molecular orbital which is the orbital with the lowest energy state is known as LUMO. (The name frontier orbital is used to describe both the highest and lowest energy state orbitals.) These frontier orbitals - HOMO and LUMO - are known to be capable of playing a critical role in chemical reactions. The decisive factor in the surface absorption processes on clay minerals is due to the HOMO and LUMO orbitals present on the surface of the clay mineral. Because of their critical importance and in view of their crucial effect on properties such as the absorption strength, we have calculated the HOMO and LUMO orbitals.

2.3.3 Frontier Electron Density

Generally, the term frontier orbitals is used in most cases to denote the HOMO and LUMO orbitals. However, this is not correct in the strict sense. Investigation of the molecular states before and after a chemical reaction has shown that the orbitals involved in chemical reactions (which is the broad definition of a frontier orbital) are not the HOMO and LUMO orbitals, as has been established from reaction site and other data. The orbital energy is not the only reaction-determining factor. Other factors such as spatial distribution and phase are also involved.

Molecules consisting of a large number of atoms generally have a multiplicity of molecular orbitals that approximate to the HOMO and LUMO energy levels as their molecular weight increasing. Apart from the HOMO and LUMO orbitals, there are consequently many molecular orbitals with energy states close to them. Some of these may be more advantageous than the HOMO and LUMO states themselves in terms of spatial distribution and/or phase.

In order to permit a quantitative assessment of the effect of those orbitals with near-HOMO and near-LUMO energy states that can assume a chemical reaction-determining role, Dr. Fukui introduced a quantity described as the Frontier Electron Density^{(5), (6)}. Figures 2-2 are electron density distribution patterns in which the electron distribution is $0.01e/\text{\AA}^3$. Figures 2-3 show the electron density after calculating the frontier electron density for structurally optimized clusters for clays 5, 6, and 7.

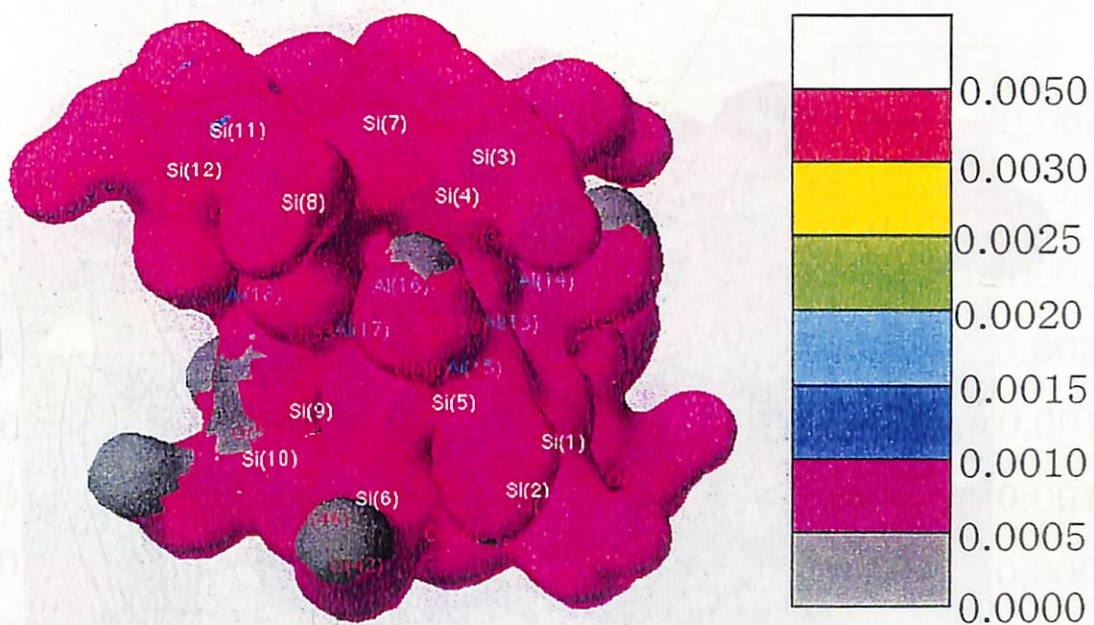


Figure 2-2-1 Frontier Electron Density Pattern Involved
in Electrophilic Reactions of Clay5

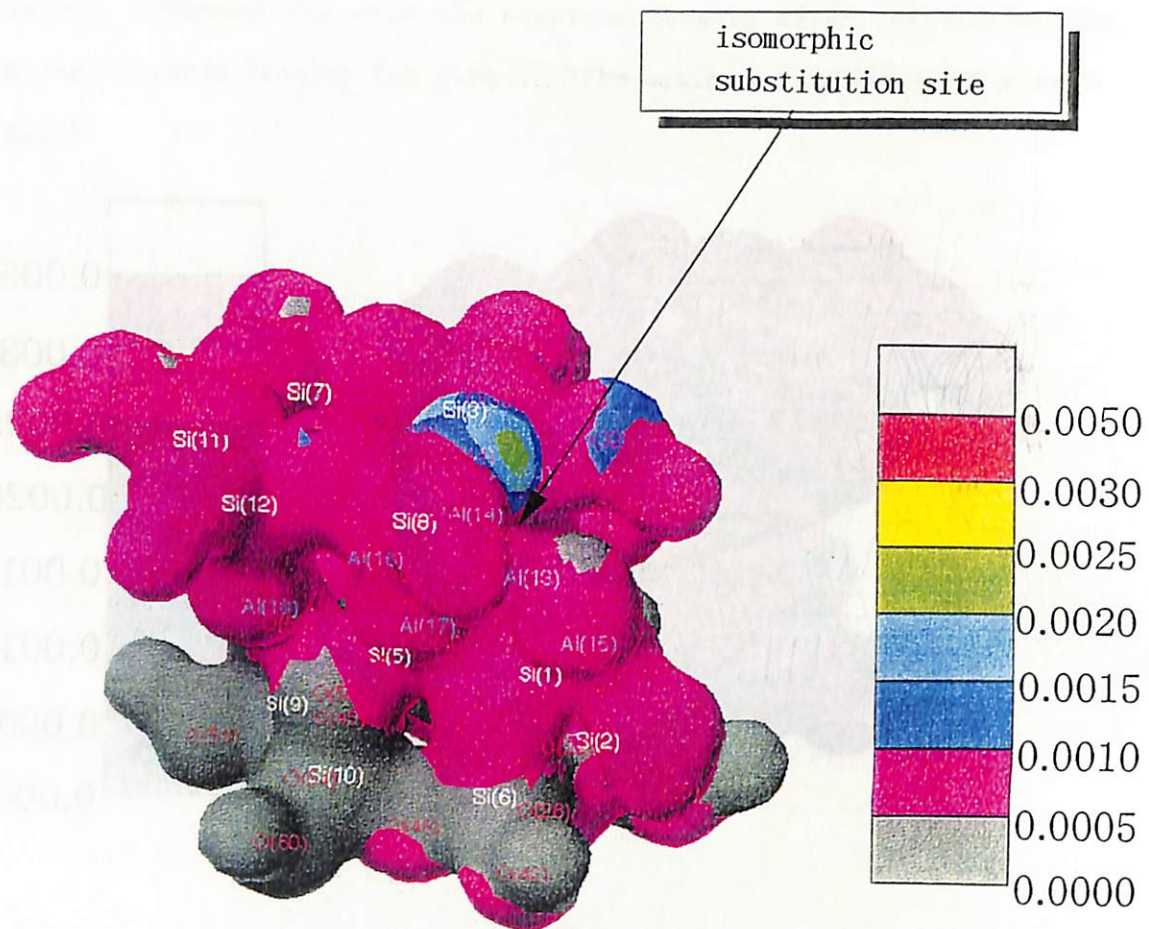


Figure 2-2-2 Frontier Electron Density Pattern Involved in Electrophilic Reactions of Clay6

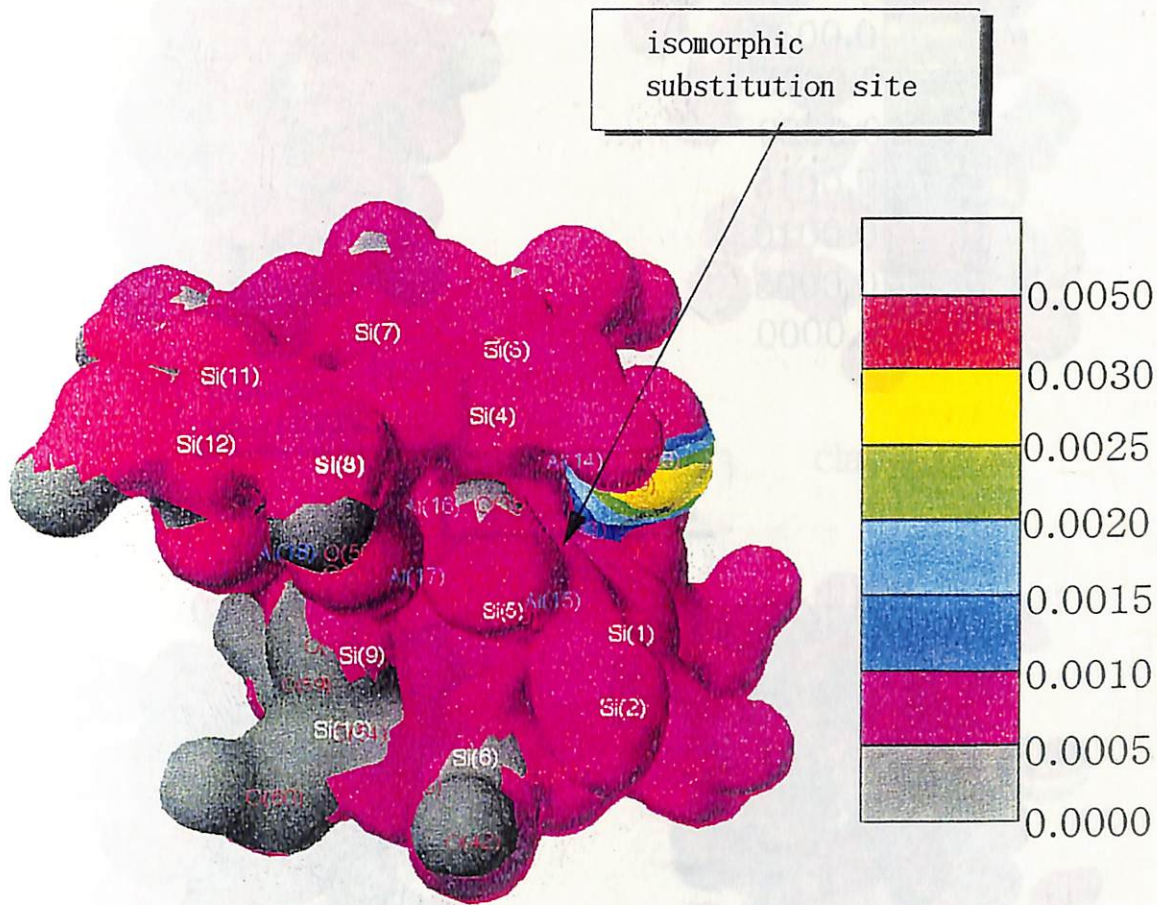
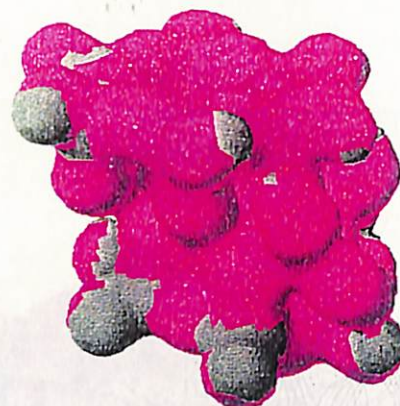


Figure 2-2-3 Frontier Electron Density Pattern Involved in Electrophilic Reactions of Clay7

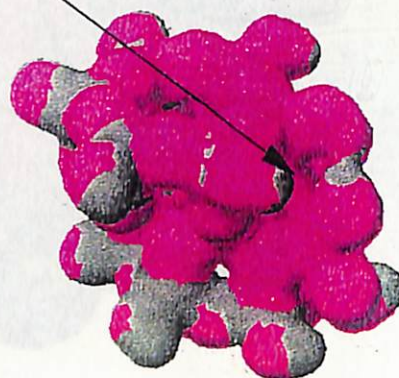


clay5

isomorphic
substitution site



clay6



clay7

Figure 2-3-1 Structurally Optimized Electrophilic Reaction
Electron Density of $0.01e/\text{\AA}^3$

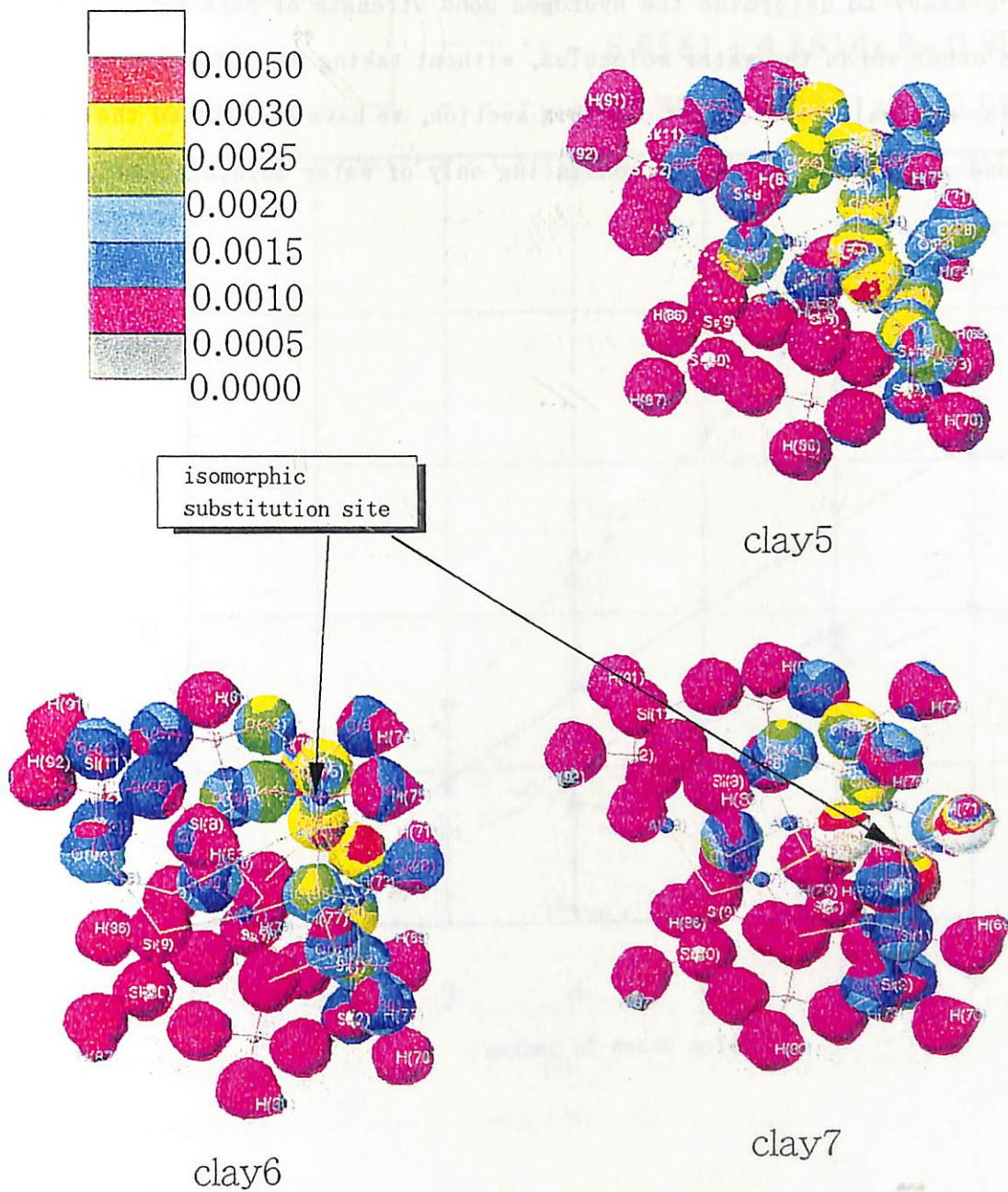
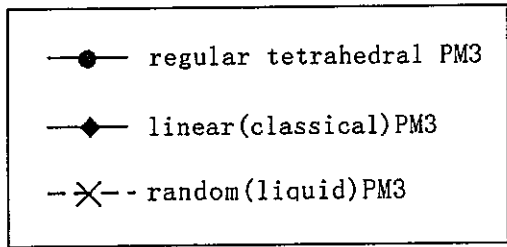


Figure 2-3-2 Structurally Optimized Electrophilic Reaction

Electron Density of $0.1e/\text{\AA}^3$

2.3.4 Evaluation of Hydrogen Bonding Strength in Water Molecule Clusters

In studying the interaction between clay minerals and water, it is necessary to determine the hydrogen bond strength of bulk water molecules in other words the water molecules, without taking the interaction with the clay mineral into account. In this section, we have calculated the hydrogen bond strength of clusters consisting only of water molecules. (See Figure 2-4.)



— $y = -7.1103 + 5.4723x$ $R = 0.99733$

— $y = -5.8615 + 3.6789x$ $R = 0.9617$

- - $y = -6.9581 + 4.3514x$ $R = 0.98347$

- - - $y = -13.308 + 9.0211x$ $R = 0.99807$

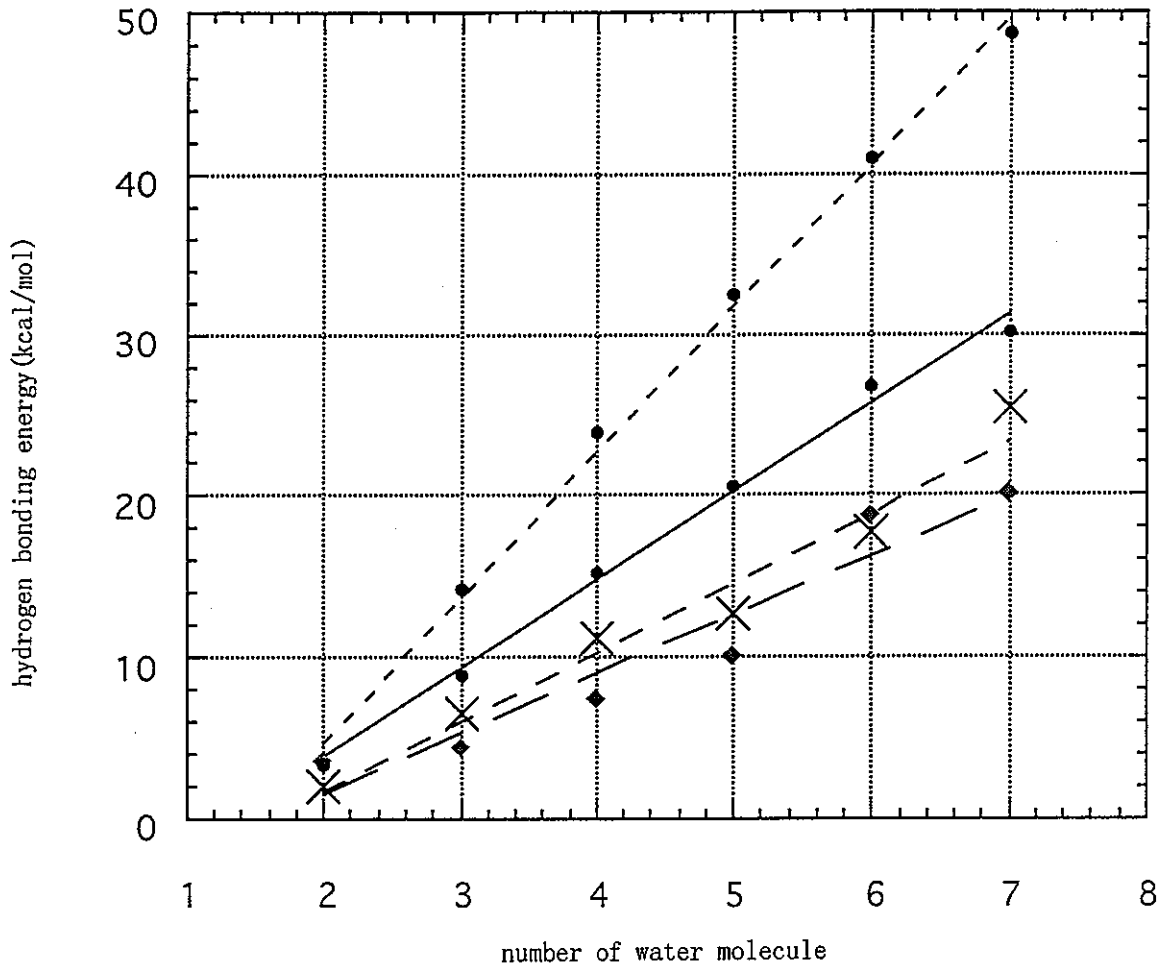


Figure 2-4 Graph Showing Hydrogen Bonding Strength

2.3.5 Effect of Clay Minerals on the Hydrogen Bonds of Adjacent Water Molecules

Clay minerals have a multiple O electron array with a high electronegative surface charge that facilitates hydrogen bonding. As they bear negative charges and absorb cations they have many factors that can have an effect on the hydrogen bonding of the surrounding water molecules.

The question that may be asked is how the intermediate water between the surface and the bulk can be influenced by the clay mineral. This question is of interest because though this water is not in contact with the surface it is nevertheless not outside the range liable to the influence of the clay mineral. To find an answer to this question we have calculated in what way the influence of the clay mineral on the hydrogen bonding of the adjacent water molecules depends on the nature or type of clay mineral. The clay mineral clusters used for the calculations were clay5, clay6 and clay7. These were used to prepare clusters by absorbing Li and Na as interstitial cations and clusters without cation absorption.

In specific terms, the calculation procedure was as follows.

- ① The structure of the clay mineral clusters was fixed and the coordinates of the cations located in the vicinity were optimized to determine the heat of formation.
- ② Structural optimization was performed in five water molecules in random (that is, any suitable) arrangement to produce a water molecule cluster.
- ③ In the vicinity of the "clay + ion" prepared in ①, we then placed the water molecule cluster obtained in ② to fix the "clay + ion" structure and optimize only the water molecule cluster portion in order to determine the heat of formation.

④ From the "clay + ion + 5 water molecules" cluster obtained in ③, we removed four water molecules from the clay mineral by leaving only the one water molecule farthest removed from the clay mineral. In this manner, a "clay + ion + most-remote water molecule" cluster was obtained and its overall structure was fixed to determine the heat of formation.

⑤ From the "clay + ion + 5 water molecules" cluster produced in ③, we removed the water molecule farthest removed from the clay mineral (leaving the remaining four water molecules in situ) and fixed the overall structure to determine the heat of formation.

With the values determined for the heat of formation, we evaluated the hydrogen bonding energy by the following equations.

$$\text{Hydrogen bonding energy} = Q1 + Q2 - Q3 - Q4 \dots\dots\dots (1)$$

Q1: Heat of formation in ①

Q2: Heat of formation in ③

Q3: Heat of formation in ④

Q4: Heat of formation in ⑤

Figure 2-5 shows the absorption state for the water molecule cluster on the clay mineral.

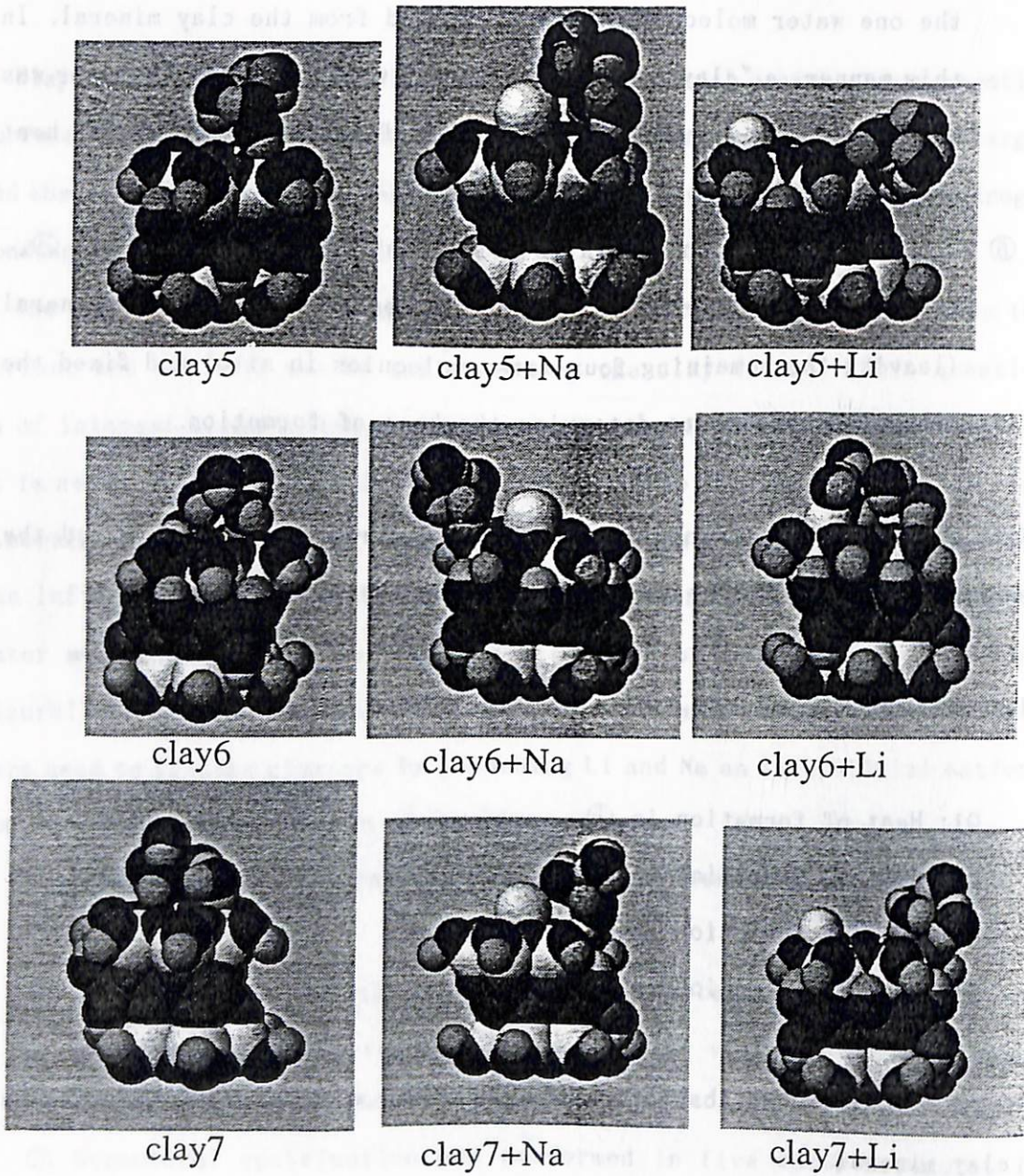


Figure 2-5 Absorption of Water Molecule Clusters

2.3.6 Absorption Strength of Water Molecules on Clay Mineral Surfaces

While interstitial water is present between clay mineral layers⁽⁴⁾ it has been predicted that the properties of such interstitial water are different from those exhibited by the bulk water^{(4), (7), (8)}. For a three-layer stack of water molecules on the surface of a clay mineral cluster we calculated the average absorption strength (binding power on the clay mineral) per water molecule in each of these three layers(see Table 2-1).

Table 2-1 Absorption Strength per Water Molecule on Clay Mineral (kcal/mol)

	clay5	clay6	clay7
First layer	-5.03	-7.08	-7.59
Second layer	-3.88	-5.69	-6.05
Third layer	-4.03	-5.79	-4.68

2.4 Conclusion

The findings obtained from the above calculations can be summed up as follows.

- ① Contrary to the accepted theory, the excess negative charges due to isomorphic substitution were not distributed on the surface oxygen molecules.
- ② The HOMO and LUMO orbitals believed to occur on the surface of the clay mineral as a result of isomorphic substitution were not found on the surface parts.
- ③ The frontier electron density showed a large distribution concentration on the oxygen atoms in the vicinity of the isomorphic substitution sites, and from the aspect of the total effects of energy orbitals close to the HOMO and LUMO, it was concluded that the oxygen atoms in the vicinity of the isomorphic substitution sites of the clay minerals with tetrahedral substitution were active to the electrophilic reaction.
- ④ The hydrogen bond strength of the water molecules adjacent to the clay mineral is increased by the electric charges of the clay mineral and the interstitial cation and the strength of this bond is dependent not on the type of clay mineral but on whether electrical charges are present or not.
- ⑤ The water absorbed on the clay mineral surface has a binding strength similar to that of ice in the first layer. From the second layer onward, however, this binding strength is similar to that of liquid water.

3. Consideration on How to Include the Performance of Restraint on Mass Transfer in the Total Assessment Framework

In this study, it has been considered how to include the performance of restraint on mass transfer, which has been analyzed in Chap. 2, in the improved total assessment framework of buffer material as discussed in Chap. 1.

As indicated in Table 1, the performance of restraint on mass transfer is considered as one of the assessment items belonging to "nuclide sorption". Therefore, its effect can be evaluated in this total assessment framework by choosing some quantitative indicator relating to sorption of cation in bentonite, defined as α_7 and introducing its utility function as $u_7(\alpha_7)$ with its weight factor w_7 satisfying $\sum_{i=1}^7 w_i = 1$, $w_i \geq 0$ for $i=1, 2, \dots, 7$.

It is pointed out that if some experimental data on the variability of α_7 by changing content of silica sand, content of water and tightening pressure is available in this assessment framework, then we could analyze the effect of changed weighting factor w_7 on the optimal content of silica sand.

This is a blank page.

Afterword

This year, the discussion has been focused on

- (1) an addition of a calculational process to get a local optimal value to the statistical analysis frame, based on the previously developed and improved total assessment framework
- (2) a calculation of sorption of bentonite by using the molecular orbital method for assessing an effect of restraint on mass transfer, and
- (3) how to evaluate the calculational result obtained from the above (2) in the assessment framework of the performance of buffer material.

The next matters will be

- (1) more improvement on the optimization process obtained this year for getting not local but global optimal solution, and
- (2) execution of case study to calculate optimal content of silica sand when incorporating the assessment value of sorption performance of bentonite in the above improved framework.

This is a blank page.

References

- (1) MRI: 「A Fundamental Study on Optimization for Performance of Buffer Material」 PNC ZJ1222 96-008(1996).
- (2) MRI: 「A Trial on the Preliminary Assessment Framework for Performance of Buffer Material」 Report on Result of PNC - Commissioned Research(1995).
- (3) J. J. P. Stewart: J. Comp. Chem., Vol.12, No.3, pp320-341(1991).
- (4) H. Sirouzu: 「Clay Mineralogy」 (in Japanese).
- (5) I. Fleming: 「A Guide for Frontier Orbital Method」 (in Japanese).
- (6) K. Fukui: J. Chem. Phys., 11, pp1433-1422
- (7) S. Sato: Nuclear Technology, Vol.115, pp73-80(1996).
- (8) T. Sato: J. Mineralogy, Vol.25, No.3, pp99-110(1996).