

コンビ触媒研究と表面構造解析

山田裕介・秋田知樹・田中孝治

香山正憲・小林哲彦

産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門 ☎ 563 8577 大阪府池田市緑丘 1 8 31

(2004年3月31日受理)

Prospect of Combinatorial Catalysis

Yusuke YAMADA, Tomoki AKITA, Koji TANAKA,
Masanori KOHYAMA and Tetsuhiko KOBAYASHISpecial Division of Green Life Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
1 8 31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563 8577

(Received March 31, 2004)

The advantages of combinatorial catalysis are mainly provided by a high throughput experiment. The technology introduces two methodologies to catalysis developments: one is a stochastic method such as genetic algorithm useful for the investigation of large combinatorial space which appears when we treat multiphase materials. The other is a data mining technology such as artificial neural network for withdrawing knowledge from large database. The disadvantage of combinatorial catalysis at present is the poor surface characterization of catalyst library. We have examined the surface analysis of a combinatorial library to realize "Materiomics" in catalysis field. "Materiomics" is the comprehensive research of functional materials whose ultimate goal is the achievement of enough knowledge to design functional materials as we like. Combinatorial methodology is suitable to obtain systematic database useful to understand interactions among multiple chemical species. Our recent results directed to the fusion of surface science and combinatorial catalysis are described.

1. はじめに

コンビナトリアル手法(コンビ手法)とは、「組み合わせの概念を用いて設計される材料群(化合物群)を迅速に調製(合成)し、それらの機能を迅速に評価し、系統的に得られるデータをもとに、高機能材料を生み出すとする手法」である。固体触媒は、コンビ手法の適用が最も熱心に検討されている分野の1つである。固体触媒研究に用いる材料は、通常、粉体であり、原子レベルでの反応活性種の構造決定、機能発現因子を見出すだけでもかなりの時間を要する。そのため、これまで組成と調製プロセスが触媒活性と相関付けられて整理されている場合が多く、組成や調製条件を系統的に変化させながらデータ収集が可能なコンビ手法は魅力的である。

我々は、約5年前からコンビ触媒に必要な迅速実験技術や自動化技術、触媒性能最適化技術に関する研究を行ってきた¹⁻³⁾。今回は、迅速実験手法を用いる最適化手法に関する結果を中心に、紹介する。また、触媒反応が、固体表面で起こる限り、触媒の表面化学種とその構造が触媒活性と相関付けられなければならない。我々は、コンビ手法と電子顕微鏡観察による触媒表面の構造解析を融合し、コンビ手法を固体触媒科学のための道具とするための試みを始めている。この試みに始まる「マテリオミクス」という機能性材料開発における新しい概念についても紹介する。

2. 迅速実験手法を用いる性能最適化手法

実験が高速化することの利点は、アイデアの具現化が容易になることである。従来の方法に比べて系統的で数多くの実験データが得られるので、着想がよければ、よ

E-mail: Yusuke.YAMADA@aist.go.jp

い機能性材料を即座に得ることができるようになる。すなわち、これまでの実験では、作業仮説に基づき、スクリーニングした材料の中から、経験(知識)と勘に基づいて芽が出そうな材料を選び、最適化を行っていたのが、組成程度の最適化ならば最初の段階で行うことができる。仮に即座によい結果が得られなかったとしても、系統的なデータが得られるので、自分のアイデアが間違っていたのか、あるいは予想をしていなかった他の物理的・化学的パラメータと機能に相関があるのか、が明らかとなり、次の方向が見えやすくなる、といった利点がある。

触媒開発の過程においては、触媒性能を向上させるために、触媒に他元素を1つ、2つ加えるということを頻繁に行う。その際、これまでの経験と知識から、どのような元素をどの程度加えればよいか、勘が働くという研究者の方々でも6成分、7成分を加えるという系について、性能を向上させるのに最適な組み合わせを定量的に答えろといわれると、これは容易ではない。これまでであれば、もし、このような触媒の開発を命ぜられたとすれば、多成分を一気に加えるのではなく、最も効果のありそうなものから始め、一つずつ加える成分を増やして高機能化させる、という作業が一般的ではないだろうか?このようなやり方が必ずしも最適解を与えていない可能性は、実験計画法をご存知の方ならば容易に想像できるであろう。コンビ手法を用いると、最初から、多成分系を扱うことができる。すなわち、材料におけるコンビ手法の魅力の一つは、これまでの経験・知識を総動員しても、その機能に関する予想がつきにくい多成分系材料の中に潜んでいる面白い機能性材料を見つけ出すことが可能である、という点にある。もっとも、多成分系材料群を片端から試験するのは無理であるし、無駄も多くなる。そこで、より効率的な探索手法が必要となる。コンビ触媒の分野で、現在、多成分系を探索する手法としてよく用いられているのは、遺伝的アルゴリズムという確率的探索手法である。

遺伝的アルゴリズムの詳細に関しては、以前に紹介したので、紙面の都合上、割愛するが、簡単に述べると以下ようになる⁴⁾。遺伝的アルゴリズムは、生物の進化において「適者生存」のために生物のDNAが取る行動をモデルとして、パラメータ最適化を行う方法である。すなわち、生存に適した2つの種を掛け合わせることで、より適した種を産み、時には突然変異を起こすことにより、新たな可能性を見出そうとする手法である。触媒では、高活性や高選択的といった成績を残すことのできる触媒のみを評価のたびに選択し、それらの成分を掛け合わせつつ、時には、含まれる各成分の濃度比を大

きく変化させたり、含まれる元素そのものを変化させたりすることによって、性能の向上を目指していく手法である。遺伝的アルゴリズムを用いる最適化には、実際の触媒反応のデータのみが用いられる。したがって、「どのような元素の組合せ、あるいは濃度の選択を可能とするか?」、「第一世代は十分に多様性を持っているか?」、「子孫を作るときのルールはどうするか?」といった初期パラメータの設定や、「どのパラメータを遺伝情報に擬して扱うか?」といったところが重要になってくる。以下に、実際に遺伝的アルゴリズムを固体触媒探索に応用した例を紹介する。

触媒の組成の最適化のためにこの手法を初めて用いたのは、D. Wolfらである⁵⁾。彼らは、プロパンの酸化的脱水素に適した複合酸化物触媒(V_2O_5 , MoO_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , MgO , B_2O_3 , La_2O_3 の8種類を含む)の探索を行った。その結果、ランダムに合成した第一世代では、プロパン収率の最高値が約7%であったものが、第三世代では9.0%にまで上昇させることに成功している。彼らは、触媒に含まれるべき元素種を選ぶことを中心に最適化を行ったため、各元素の濃度をあらかじめ規定している。しかし、表面化学種の構造については、あまり気を使っていない。なぜなら、彼らの扱った複合酸化物系においては、表面化学種の構造は、主成分との相対的な濃度比で変化するためである。もし、担持触媒を扱うとすれば、担持金属種の濃度で、ある程度は表面化学種の構造を決めることができる。そこで、我々は、遺伝情報の中に各成分の濃度も含めた遺伝的アルゴリズムを用いて、担持触媒系の最適化を行った⁶⁾。

最適化を行ったのは、我々の研究室で見出されたFe/SiO₂触媒である。この触媒はプロパンの選択酸化反応に活性を示し、主にアルデヒド類を生成物として与える。この触媒に、価数の異なる7種類の金属イオン(Cs^+ , $Cu^{1+/2+}$, Zn^{2+} , $Co^{2+/3+}$, Ga^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+})を添加し、その最適値を探った。添加する金属イオンの濃度は、担体のシリカ(メルク社製、比表面積400 m²/g)中のケイ素に対し、原子比で0.1%, 1%, 5%のいずれかとした。Fig. 1に各濃度で想定される表面化学種の構造について示す。0.1%の金属イオンが添加された場合には、主にa)で示されたような孤立種が固体表面に存在していると考えられる。また、1%の金属イオンが添加される場合には、b)に示したような金属酸化物のクラスターが表面に点在しているものと考えられる。さらに、5%の金属イオンが添加された場合には、金属酸化物が担体表面を完全に覆うc)の構造を取っているものと考えられる。ここで想定した構造は、必ずしもすべての場合において、スペクトル的に確認されたものではないが、

これまで当該シリカを用いて行った鉄担持触媒において、化学種の表面構造を UV/Vis, ESR, EXAFS など調べた結果から、このような構造にほぼ対応すると考えている^{7, 8)}。

遺伝的アルゴリズムは確率的探索手法であるので、第一世代からランダムに発生させるケースが多い。理論的には、それでも最適値を得られるはずである。しかし、同手法は、特定の組み合わせを重視する最適化手法でもある。そのため、第一世代の多様性が十分でない場合には、最適解に行き着くまでに多くの時間を要してしまう

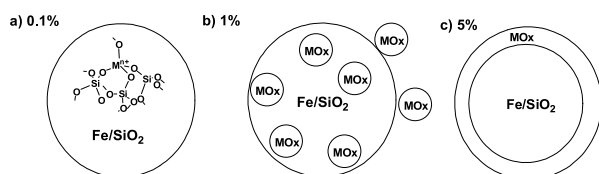


Fig. 1. Three typical structures of metal oxides loaded on Fe/SiO₂ surface depending on its loading amount. a) isolated form, b) small-cluster form and c) fully coverage form.

ことになる。そこで、我々は第一世代に 21 種類のすべての化学種(7 金属イオン×3 構造)が含まれるように、第一世代のライブラリを設計し、最適化を行った。

一般に遺伝的アルゴリズムにおける触媒を表現する方法として、含まれる元素種の存在の有無を 1 と 0 で対応させる方法がよく用いられる⁵⁾。遺伝的アルゴリズムで用いられる遺伝情報に模した触媒情報は、「交叉」、「突然変異」、などの作業ができる形であればよいので、0 あるいは 1 のみで記述される必要はない。我々は、それぞれの濃度に応じて 0 から 3 の 4 つの数字(0 0%, 1 0.1%, 2 1%, 3 5% にそれぞれ対応)で触媒に添加される化学種の情報を表現した。また、当然、それぞれの化学種に対応させて 21 桁の 2 進数を扱うこともできるが、この場合、同じ元素であるが、異なった濃度の化学種が同時に指定される場合を考慮する必要が出てくるため、少々厄介である。4 進数を用いた触媒組成表現方法を用いて、20 個の触媒からなる第一世代の触媒群を発生させた。**Table 1** に各触媒の組成ならびにプロパン転化率が 5% のときのアルデヒド化合物への選択率を示す。選択率に応じて第二世代にその情報を伝えることの

Table 1. Catalysis measurement results, codes and corresponding concentration of each metal ion added to 0.05 % Fe/SiO₂ of the 1st generation.

Cat. No.	Code	Cs	Cu	Zn	Co	Ga	Zr	Nb	Selectivity
1	3003200	5 %			5 %	1 %			12
2	2000022	1 %					1 %	1 %	32
3	3000101	5 %				0.1 %		0.1 %	2
4	0012010			0.1 %	1 %		0.1 %		7
5	2001100	1 %			0.1 %	0.1 %			35
6	1010030	0.1 %		0.1 %			5 %		15.5
7	0130003		0.1 %	5 %				5 %	0
8	0010301			0.1 %		5 %		0.1 %	13
9	2301000	1 %	5 %		0.1 %				5.5
10	3003030	5 %			5 %		5 %		10
11	0102003		0.1 %		1 %			5 %	0
12	2023000	1 %		1 %	5 %				1
13	0002210				1 %	1 %	0.1 %		8.5
14	1000320	0.1 %				5 %	1 %		0.5
15	0300201		5 %			1 %		0.1 %	6
16	0120030		0.1 %	1 %			5 %		11
17	0300103		5 %			0.1 %		5 %	4
18	1020300	0.1 %		1 %		5 %			10
19	0020102			1 %		0.1 %		1 %	0
20	1210000	0.1 %	1 %	0.1 %					0

できる「親」となる触媒を選び、重複を許しながら、20組を評価に応じた確率に基づき選んだ。それぞれの組において、主に交叉を行い、2つの「子」を作り評価した。このような作業を繰り返すと、含まれる化学種の数が増えなかったこともあり、45世代でほぼ最適と思われる組み合わせに収束し、5%転化率でのアルデヒドへの選択性は42%にまで向上した。現在のところ、この値が本当の最大値であることの確認はしていないが(確認するには16,000以上もの組み合わせを実際に調製し、確かめる必要がある。)、世代を追うごとに性能は向上し、明らかに活性向上に寄与しない構造の化学種は含まれなくなることがわかった。

大量のデータの集合に対し、データを様々な側面から捉え、見方を修正・生成しながらそのデータ内で一般性を持った法則(知識)を見いだそうとすることをデータマイニングと呼ぶ。ニューラルネットワークはこのデータマイニング手法の一つである。ニューラルネットワークは人の脳の行動学習プログラム(と考えられているもの)をモデルとしたものであり、学習した過去の経験を元に、未知の問題を解決しようとする手法である。触媒でいえば、触媒反応のデータベースを用いて、触媒活性と活性に影響を与えると考えられる因子との相関について「学習」し、各因子の重みづけやシナジズムなどの条件付けを行う。その結果として得られる活性とそれらの因子との相関をもとに未知の触媒の性能予測に応用できる可能性がある⁴⁾。

小俣らは、メタノール合成触媒開発において、コンビ手法とニューラルネットとを結びつける研究を行っている^{9, 10)}。まず、最初に数十の触媒に関する活性データを集める。これらを元に活性と触媒組成を結びつけるニューラルネットワークを構築し、得られたニューラルネットワークに遺伝的アルゴリズムを用いる、あるいは、網羅的に値を代入し、最適値を与えるとされる組成の触媒を実際に調製し、実証している。この方法は、最初に構築されたニューラルネットワークの確かさにかかなり依存してしまうので、学習に用いる反応データ群が、十分にコンビ空間を網羅している必要がある。この点にさえ十分気を使えば、針で突いたような点にのみ最適値が存在する、といった特異な系以外には、有効な触媒探索手法であると思われる。

以上をまとめると、コンビ手法の利用の仕方には主に2つの方向が示されていることがわかる。一つは、どのような組合せの効果が現れるのか、予想が難しい複雑系を対象に探索する場合に有効である遺伝的アルゴリズムなどの確率的探索手法を用いる場合のツールとしてである。もう一つは、従来より多くの化合物を対象とするが、

5つくらいまでの比較的組み合わせ数の少ない領域を領域全体で大雑把かつ系統的に探索し、ニューラルネットワークなど統計解析手法を用いて知識を導出しようとする試みのツールとして、である。目的および対象とする系に応じてこれらの最適化手法をうまく使い分ける必要がある。

3. 表面構造解析との融合 マテリオミクス

「マテリオミクス」は我々の造語である。マテリオミクスとは、「元素種を指定することにより設計される一連の材料群を網羅的に評価、構造解析し、計算科学手法を駆使して、よりよい機能性材料設計のための知見を得るための試み」と、定義している^{11, 12)}。この類義語として、「プロテオミクス」という言葉がある。プロテオミクスが従来のたんぱく質研究(プロテオーム)と異なる点は、個々のたんぱく質を個別に研究するのではなく、異なるたんぱく質同士がどのように相互作用することにより、生体を維持するための機能を発揮しているのか、といった「相互作用」に研究の焦点を当てている点にある。マテリオミクスにおける主題も、当面は、材料中の個々の化学種が如何に相互作用し、機能を発現させているのかを明らかにするという点にある。固体触媒の分野で、このような研究を行うためには、コンビ手法で系統的に設計された材料群の機能を評価し、様々な表面構造解析手法を用いて原子レベルでその構造を明らかにする必要がある。

我々は、コンビ手法を用いて系統的に設計された材料を扱い、電子顕微鏡を中心とした表面構造解析手法を用いて原子レベルでの構造を明らかにし、計算科学により機能発現の本質的な理解を行うことを融合し、よりよい機能性材料を生み出そうとする試みを始めている。現在、コンビ手法は、上で述べたような情報工学と結び付けた最適化手法が注目を集めているが、触媒反応が主に固体表面で起こる現象である以上、電子顕微鏡等を用いた構造解析、表面科学的アプローチが不可欠であると考えている。特に、ニューラルネットワークなどの統計的処理により、限られた情報から類推しようとする場合には、構造に関する情報がなければ、その予測精度は上がらない場合も多いと考えている。以下に我々の最近の成果を紹介する。

固体高分子形燃料電池の燃料として、現在のところ水素が有望視されている。この水素を種々の炭化水素から改質反応により製造し、水性ガスシフト反応により精製するための触媒が求められている。種々の金属酸化物担体の上に貴金属を担持した触媒ライブラリを通常の含浸法で調製し、そのメタノール改質反応($\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}$

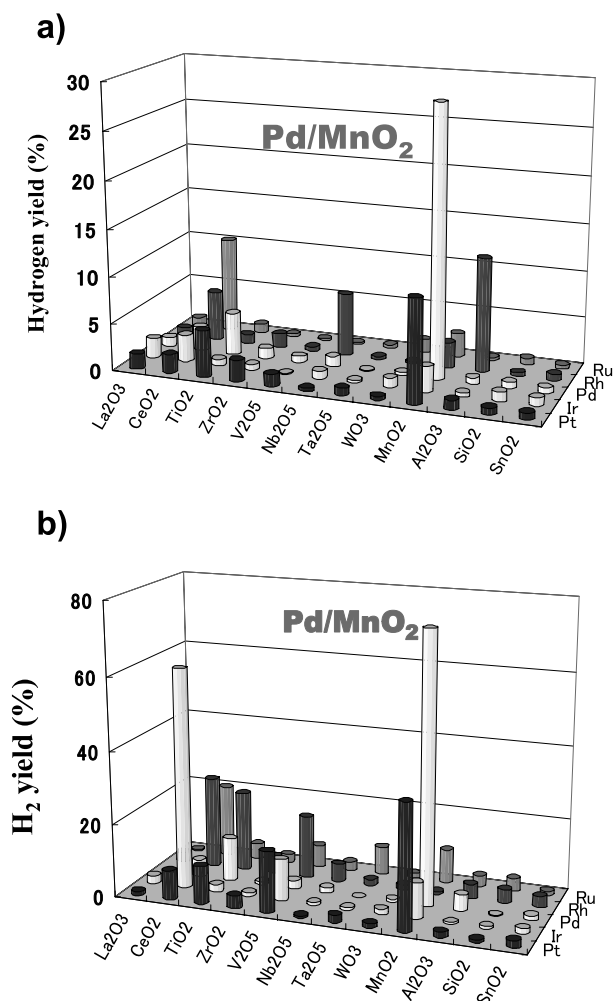


Fig. 2. a) Catalysis results of combinatorial catalyst library on a) methanol steam reforming and b) water gas shift reaction (1% MeOH or CO + 2% H₂O in N₂, 413 K, SV = 20,000 mL h⁻¹ g⁻¹ cat⁻¹).

CO₂ + 3 H₂) ならびに水性ガスシフト反応 (CO + H₂O → CO₂ + H₂) に対する活性を調べた¹³⁾。結果を Fig. 2 に示す。その結果, Pd/MnO₂ が高い反応活性を示すことが明らかとなった。また, この Pd/MnO₂ は, 既存の代表的なメタノール改質触媒である Cu/ZnO と同様に, 水性ガスシフト反応においても高い活性を示すことがわかった。しかし, なぜ, Pd/MnO₂ が高い活性を示すのか, 次にどのような触媒を作れば, さらなる性能向上が見込まれるか, という点については不明であった。

そこで, まず, 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて貴金属の担持状態を調べた。Pd の粒径を Fig. 3 にまとめた。高活性を示した Pd/MnO₂ においては, Pd 粒子の粒径が 2 nm 以下と他に比べて非常に細かいことがわかった。このような細かな貴金属粒子を担持することで, 他の担体を用いた場合にも高活性触媒が得られる可能性がある。貴金属を微粒子で担持できる触媒調製手法とし

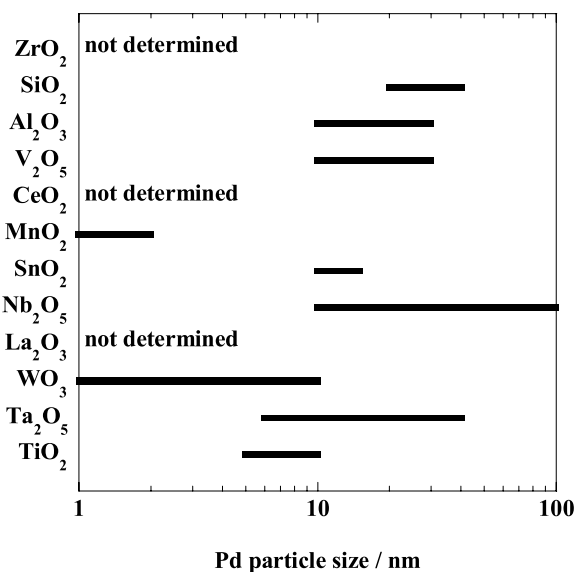


Fig. 3. Size distribution of Pd particles on each catalyst determined by SEM.

て, イオン交換法が知られている。そこで, シリカを用いてイオン交換法で Pd を担持した。Fig. 4 に含浸法で調製した触媒とイオン交換法で調製した触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。Fig. 4 b に示したとおり, イオン交換法を用いて調製した Pd/SiO₂ は, Pd/MnO₂ と同様に 2 nm 以下の非常に細かい Pd 粒子を担持することができた。この微粒子を担持した Pd/SiO₂ を用いてメタノール改質, 水性ガスシフト反応に対する触媒活性測定を行ったが 触媒活性はそれほど改善されなかった。以上の結果から, Pd/MnO₂ の高活性は, 微小な Pd 粒子のみによるものではなく, 担体との相互作用も重要な役割を果たしていることがわかった。そこで, さらに詳細に Pd/MnO₂ の構造を調べるために TEM による構造解析を行った¹¹⁾。

Fig. 5 に Pd/MnO₂ の空气中焼成により調製した試料の暗視野走査透過電子顕微鏡 (ADF-STEM) 像を示す。調製直後の酸化雰囲気下では, MnO₂ の表面に 1-2 nm の厚みで PdO が非常に薄く付いていることがわかる。(Fig. 5 a) これを水素還元すると, 粒径 1 nm 程度の非常に細かい Pd の微粒子が担体表面に生成する (Fig. 5 b)。さらに, 水素還元前後の酸素の K 端の EELS スペクトルを測定したところ (Fig. 5 c), 還元前には MnO₂ であった担体の表面が Mn₃O₄ へと還元されていることが明らかとなった。すなわち, Pd を還元するための処理を行うことにより, 担体の MnO₂ の表面も Mn₃O₄ に還元される (Fig. 5 d)。これらの結果から, Pd/MnO₂ の高活性は, 担持されている Pd 粒子が微小であることと, 表面が酸化還元可能な担体を用いていることの 2 つの条

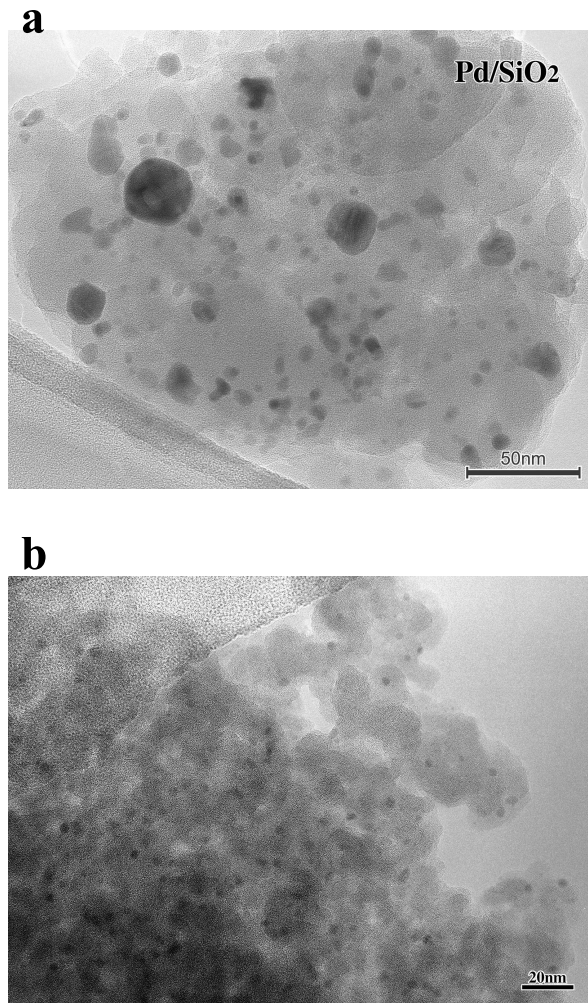


Fig. 4. TEM images of Pd/SiO₂ prepared by a) conventional impregnation method and b) ion exchange method.

件が合わさった結果であることがわかった。以上のように、コンビ触媒群の構造解析を行うことにより、可能性のある担体を絞り込み、適切な触媒調製法を選択し、さらなる高活性化を図ることが可能となった。このような表面還元可能な担体は、今回調製した触媒群の中では、チタニア、セリアなどである。これらが、あまり高い活性を示していない理由として、Pd粒子の粒径が大きいことが原因と考えられる。今後、調製法を工夫し、これらの担体に微小なPd粒子を担持できれば、Pd/MnO₂よりも高活性な触媒ができる可能性もある。さらに、活性種の構造が明らかになったことで、将来、計算科学手法を用いることにより、さらに重要な制御因子を発見し、触媒性能を向上させることも可能であると考えている。このようなコンビ手法、電子顕微鏡による構造解析、表面科学、計算科学を融合した触媒研究を我々は、包括的機能性材料研究であるマテリアミクスを実現するための一手法と捉えている。

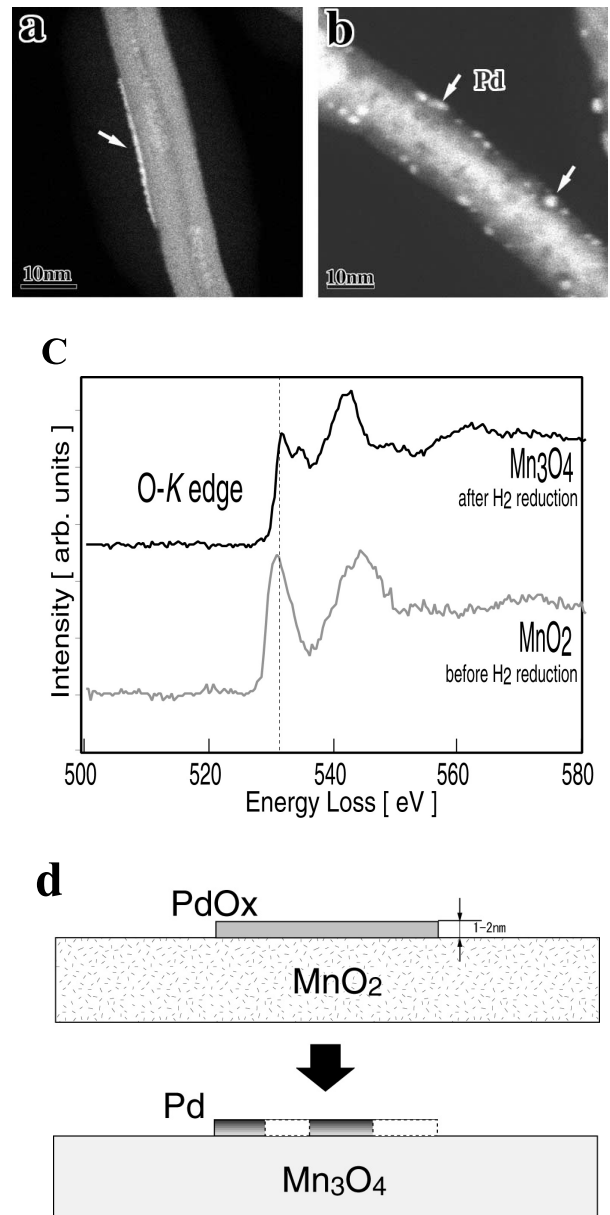


Fig. 5. ADF-STEM images and EELS (C) of Pd/MnO₂ a) as prepared and b) reduced by hydrogen for activation. d) Schematic drawing of reductive behavior of Pd/MnO₂ surface.

4. ま と め

コンビ手法が機能性材料開発の分野で本格的に普及するためには、まず、「コンビ」の語感が与える「片っ端から闇雲に」という印象を払拭する必要がある。迅速実験手法の導入により、これまでより多くの試料を扱えるようになったからといって闇雲にやっていたのでは、時間と労力と資源の無駄遣いである。迅速実験の利点を生かすには、情報科学に基づく新たな探索技術の導入、あるいは「コンビ手法」=「系統的」という好意的な感覚

を持ってもらえるようなデータの出し方を我々が心がけねばならない。さらに、固体触媒の場合には、組成偏重での探索は、早晩行き詰るのは明らかである。電子顕微鏡等の構造解析手法、表面科学手法、さらには計算科学手法をうまくコンビ手法と連携させることにより、触媒におけるマテリオミクスが実現できる、と期待している。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、多くのご議論いただいた産業技術総合研究所生活環境系特別研究体のナノ界面機能科学研究グループならびに界面機能制御研究グループの皆様へ感謝いたします。

文 献

- 1) Y. Yamada, M. Ando, A. Ueda, T. Kobayashi, K. Suzuki, T. Maekawa and T. Takada: "Combinatorial Catalysis and Highthroughput Catalyst Design and Testing", ed. by E.G. Derouan (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999) p. 283.
- 2) Y. Yamada, A. Ueda, M. Ando, T. Kobayashi, T. Maekawa, K. Suzuki and T. Takada: "Chemical Sensors IV", ed. by M. Butler, N. Yamazoe, P. Vanysek and M. Aizawa (The Electrochemical Society, Inc., Pennington NJ, 1999) p. 143.
- 3) Y. Yamada, A. Ueda, Z. Zhao, T. Maekawa, K. Suzuki, T. Takada and T. Kobayashi: *Catal. Today* **67**, 379 (2001).
- 4) 山田裕介, 小林哲彦, 水野哲孝: *触媒* **43**, 310 (2001).
- 5) D. Wolf, O.V. Buyevskaya and M. Baerns: *Appl. Catal. A-Gen.* **200**, 63 (2000).
- 6) Y. Yamada, A. Ueda, Z. Zhao and T. Kobayashi: *Res. Chem. Int. Med.* **28**, 397 (2002).
- 7) T. Kobayashi, N. Guilhaume, J. Miki, N. Kitamura and M. Haruta: *Catal. Today* **32**, 171 (1996).
- 8) Y. Yamada, Y. Ichihashi, H. Ando, A. Ueda, H. Shioyama and T. Kobayashi: *Chem. Lett.* **32**, 208 (2003).
- 9) K. Omata, Y. Watanabe, M. Hashimoto, T. Umegaki and M. Yamada: *J. Jpn. Petrol. Inst.* **46**, 387 (2003).
- 10) K. Omata, T. Umegaki, Y. Watanabe, N. Nukui and M. Yamada: *J. Jpn. Petrol. Inst.* **46**, 189 (2003).
- 11) T. Akita, A. Ueda, Y. Yamada, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Kohyama and T. Kobayashi: *Material Research Society Proceedings* **804**, JJ 9. 5. 1 (2004).
- 12) Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, T. Mathew, T. Ioroi, K. Yasuda, T. Akita, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Kohyama and T. Kobayashi: *Material Research Society Proceedings* **804**, JJ 9. 4. 1 (2004).
- 13) Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, N. Fujiwara, T. Ioroi, K. Yasuda, Y. Miyazaki and T. Kobayashi: *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **29**, 309 (2004).