

イオン移動度研究の将来

田沼 肇 (首都大学東京・理工学研究科・物理学専攻)

1 序言

イオン移動度の「将来」について考察することを依頼されたが、将来を語るためには「過去」の歴史を振り返り、次に「現在」の状況を把握することが欠かせないのは自明である。イオン移動度の研究は19世紀にまで遡れる長い歴史があるので、その全てを総括することは私には到底不可能な芸当であるが、可能な範囲で研究の流れをまとめてみた。同様に、イオン移動度を研究している全ての研究者を調べ上げることなどできる筈もないが、知り得る限りの情報を集めて現在の研究状況を分析することを試みた。その上で、イオン移動研究に残された課題とこれからの展望について(独断と偏見との誹りを受けるのは免れないことを承知の上で)語らせて頂きたい。

2 基礎

気相中のイオン移動度を研究する者にとって、E. A. Mason と E. W. McDaniel の著書 [1] はバイブルと言っても過言ではない。この本の表紙が黒いことも、バイブルとしての重みを象徴しているように思えてならない。1980年代までのイオン移動度研究の殆ど全てがこの本には記述されている。移動度とともに気相中の荷電粒子の輸送特製として重要な縦拡散係数 (longitudinal diffusion coefficient) および横拡散係数 (transverse diffusion coefficient) についても、実験・理論ともに詳しい。

日本語で書かれたイオン移動度の解説・総説としては金子 [2]、田沼 [3]、菅井 [4] があるので、これらを読んで頂きたいが、本稿を独立した文章として読んで頂くために、他の講演概要と重複することを恐れずに、基本的な物理量について簡単に述べておく。イオン移動度は、固体中の伝導電子が他の電子との反発的な相互作用によって抵抗を受けながら電場に沿って一定速度で流れるのと同様に、気体分子との衝突(弾性散乱)によって運動量を失いながらも電場による加速を受けて一定の移動速度 v_d で電場方向に運動することから、次式で定義される：

$$v_d = KE \quad (1)$$

ここで、 E は電場強度、そして比例定数 K が移動度 (mobility) である。但し、通常は標準状態 (0°C , 1 気圧) に換算した換算移動度 (reduced mobility) を単に移動度と呼ぶのが慣例となっている。圧力 P 、温度 T における換算移動度 K_0 は、圧力の単位を “Pa”，温度の単位を “K” で表すと

$$K_0 = \frac{P}{101325 \text{ Pa}} \frac{273.15 \text{ K}}{T} K \quad (2)$$

という式で定義される。この“換算”の意味は非専門家や初心者には必ずしも自明ではないと思われるが、衝突頻度が気体の数密度 N に比例することによるもので、同じ温度であれば、換算電場 “ E/N ” が同じときには一定になる、という性質が理論的に保証されている。

標準状態における理想気体の数密度 N は Loschmidt 数 ($2.6868 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$) と呼ばれ、 N_0 で表される。これを用いると、換算移動度 K_0 は

$$K_0 = \frac{v_d}{N_0} \frac{N}{E} \quad (3)$$

となることが簡単に導ける。実験はこの E/N を系統的に変化させて、様々な圧力について測定が行われるが、圧力が異なっても E/N によってデータは見事にスケールリングされて、一本のカーブ上に乗る。

イオン移動度に関する理論は Boltzmann 方程式に立脚した非常に複雑なもので、実験屋の私にとっては理論の論文を読んでも式を追っていくことすら困難である。但し、実験値との比較を行う上で重要な結果は、1979年にMason一派によって集大成された三温度理論 (three-temperature theory) [5] と、その前段階にあった二温度理論 (two-temperature theory) [12] に集約されている。拡散定数についての詳細な議論を行うためには三温度理論が不可欠であるが、移動度についてだけであれば二温度理論で十分であり、実際、筆者のグループでもこの理論を用いて実験結果との比較を行っている。この理論によれば、移動度は平均的な衝突エネルギーに相当する実効温度 T_{eff} の関数として次式で与えられる：

$$K_0 = \frac{3e}{16N_0} \left(\frac{2\pi}{\mu k T_{\text{eff}}} \right)^{1/2} \frac{1 + \alpha}{\Omega^{(1,1)}(T_{\text{eff}})} \quad (4)$$

$$T_{\text{eff}} = T + \frac{1}{3k} M v_d^2 (1 + \beta) \quad (5)$$

ここで μ はイオンと気体分子の換算質量、 M は気体分子の質量、 k は Boltzmann 定数、 α と β は高次の小さな補正項である。最も重要である $\Omega^{(1,1)}$ は衝突エネルギーの関数である運動量移行断面積 (momentum transfer cross section) を平均化したもので、一次の衝突積分 (collision integral) と呼ばれる。つまり、理論的には運動量移行断面積を計算することが移動度計算の本質なのである。但し、これは非弾性衝突が無視できる場合に限る。

もう一つ、分極極限 (polarization limit) あるいは Langevin 極限と呼ばれる物理量についても述べておく。荷電粒子であるイオンと中性気体分子の相互作用として最も長距離的 (long range) なものは、分極相互作用である。イオンの価数を q 、中性気体の分極率 (polarizability volume) を α とすると、分極ポテンシャル V_{pol} は次式で与えられる：

$$V_{\text{pol}} = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\alpha q^2 e^2}{2r^4} \quad (6)$$

このポテンシャルによって運動量移行断面積が決定されるとすると、イオン移動度は次の値になることが知られている：

$$K_{\text{pol}} / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} = \frac{13.853}{\sqrt{\alpha\mu}} \quad (7)$$

但し、 α は \AA^3 を単位で表した気体分子の分極率体積、 μ は原子質量単位でのイオンと気体分子の換算質量である。この値は $T_{\text{eff}} \rightarrow 0 \text{ K}$ におけるイオン移動度に対応し、低温・低電場における値の目安としても重要である。イオンの電荷 q には依存しない点は余り強調されることがないが、忘れてはいけない重要な事実であると思う。

3 過去

イオン移動度の測定手法として最も基本的な方法は、移動管法 (drift tube methode) である。室温での 100 Pa に相当する 10^{22} cm^{-3} 程度の数密度の気体を満たした容器内部に、配置した幾つかの電極によって一様な平行電場を形成し、この中にイオンを入射すると、気体との弾性衝突を繰り返してイオンはやがて熱化し、電場に沿ってほぼ一定の速度で漂い始める。この容器は移動管 (drift tube) と呼ばれる。研究分野によっては、加速も減速もされず、気体とも衝突せずに荷電粒子が自

由に飛行する真空容器である飛行管 (flight tube) のことを移動管と呼ぶようであるが、ここでは明確に区別しておく。イオンの密度が十分に小さければ、イオン同士の Coulomb 反発は無視できるので、イオンと気体分子の二体衝突が連続して起きていると見なすことができる。マクロに眺めると、前後左右に拡散して拡がりながら、電場方向に一定の速度で移動しているイオンの集団に見える。この群の重心が移動する速度が移動速度 v_d であり、これを測定することでイオン移動度を求めるのが移動管法である。

気体中で荷電粒子を漂わせて、電場によって荷電粒子の運動を制御し、移動速度や拡散定数を測定する実験手法は、スウォーム法 (swarm method) と呼ばれている。“swarm” とは蟻・蜂・魚・鳥などの群を表す言葉で、荷電粒子の集団をこれらに模して名付けられた。移動管以外にも、排気速度の大きなポンプを用いて定常的な気体の流れを作り、その流れに荷電粒子を乗せて移動させるタイプの実験装置があり、“flow tube” あるいは “flow drift tube” と呼ばれている。気体の流れの中に反応性の気体を入れて、反応による発光を観測する流動残光法 (flowing afterglow method) も典型的な実験手法であった。

移動管法によるイオン移動度の測定と解析手法は、1960 年代後半から 70 年代にかけて Georgia Institute of Technology の E. A. McDaniel らのグループによって、技術的にも理論的にも確立されたと言えるであろう。移動管法で実際に測定されるものは、短いパルス状にされたイオンが検出器に達するまでの時間分布に相当する “到着時間スペクトル (arrival time spectrum, ATS)” である。この ATS から移動度だけでなく、縦拡散係数と横拡散係数までも求める手法を見いだして、精密物理学として集大成したのが McDaniel 達である。

McDaniel らの実験は室温において行われ、他にも多くの移動管装置が世界中で稼働していた時代があった。その後、1970 年代後半に幾つかの研究室で液体窒素によって気体を冷却できる装置が開発された。代表的な装置としては M. T. Elford (Australian National University) [6], R. Johnsen (University of Pittsburgh) [7], そして T. Koizumi (Tokyo Metropolitan University) [8] によるものが挙げられる。気体温度が室温 (300 K) と液体窒素温度 (77 K) では、絶対温度で 4 倍もの違いがある。この冷却によって実効温度 T_{eff} の下限を大きく下げることができ、より低エネルギーでの衝突が

観測できるようになったと言える。また、液体ヘリウムを用いて更に気体温度を下げようという試みも行われた。H. Böhringer (Max Planck Institute, Heidelberg) らの装置は到達最低温度が 20 K と高かったが [9], T. M. Kojima (Tokyo Metropolitan University) は気体温度を 4.4 K として He 気体中のイオン移動度の測定に成功している [10]。筆者はこの装置を引き継ぐ形で 1992 年からイオン移動度の研究を手掛けるようになり、さらなる低温の 1 K を目指して新たな装置を開発した [11]。現在のところ、この装置における最低到達温度は約 2 K である。

移動管法によって“換算電場 E/N の関数として”測定されたイオン移動度のデータは“Atomic Data and Nuclear Data Tables”に 4 つの論文としてまとめられている [13, 14, 15, 16]。このデータ集は 1994 年までに論文誌に発表された 143 の論文、全てのイオン移動度データを網羅していると考えられるが、その量は決して膨大とは言えない。25 種類の原子イオン、13 種類の二原子分子イオン、19 種類の三原子分子イオン、33 種類の多原子分子イオン、8 種類の二価イオン、24 種類の負イオンについて、16 種類の気体中でのイオン移動度が測定されているが、全ての組み合わせが測定されているわけではなく、イオンの種類が全部で 122 あるのに対して、測定が行われた組み合わせはわずか 279 しかないのである。その殆どは室温でのデータであるが、わずかに液体窒素温度でのデータもあり、また首都大 (当時はまだ東京都立大学) でしか測定できない液体ヘリウム温度でのデータも発表済みであった 7 つだけが掲載されている。

これらのデータは 1950 年代から 1980 年代に測定されたものが殆どで、1990 年代の論文はわずか 20 報である。多くは移動度を測定しただけのものであるが、理論計算との比較を行っている論文や、移動度から逆に粒子間ポテンシャルを推定したものも幾つかある。また、気体の分極率を決定した論文も見られる。このような議論が可能なのは、粒子間ポテンシャルが核間距離 r の関数として表せる原子イオンと単原子分子気体に限定されており、イオンと気体分子の何れかが二原子分子以上の場合には、理論的な考察は殆ど行われていない。それはポテンシャルの自由度が大きいため、理論的なポテンシャルから正確な移動度を計算することも、逆に移動度からポテンシャルを推定することも不可能であったからに他ならない。

このような理論と実験の乖離も原因の一つと考えられるが、一定の達成感と同時に閉塞感もあったのかも知れない。面白そうなテーマは最早無いと判断しかののかも知れない。イオン移動度の研究者の数は徐々に減少していった。Norway の Trondheim で開催された “8th International Seminar on Electron and Ion Swarms” (15-17 July, 1993) は私が初めて参加した国際会議でもあるが、30 名ほどの理論と実験の研究者が集まり、和やかな雰囲気の中で熱心な議論が行われていた。しかし、第 9 回の会議が開催されることはなく、1995 年からは “International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms (EMS)” として電子-分子衝突の分野が主流の会議に吸収された形となって開催されるようになった。これはひとえに電子移動度およびイオン移動度の基礎研究の衰退を意味していると言えるだろう。

1993 年の会議で初めて合った多くの研究者は次々と定年となって引退してしまい、彼らには後継者がいないのか、いたとしても全く違う分野に移って行ってしまったようである。実際、1995 年以降の EMS で新しいイオン移動度の測定結果が報告されることは極めて稀なことになってしまった。極めて個人的なことであるが、1993 年の会議で H. R. Skullerud (Trondheim, Norway), M. T. Elford (Canberra, Australia), P. P. Ong (Singapore), W. Lindinger (Innsbruck, Austria) と会えたのは非常に嬉しかった。彼らは皆、イオン移動度 (および拡散係数) 測定実験の専門家であり、私が参考文献として読んでいた論文の著者達であったからである。その後、Skullerud, Ong とは一度だけ再会する機会があったが、Elford, Lindinger とは一度も会っていない。

1995 年に Canada の Whistler で開かれた “International Conference on Physics of Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC)” で A. S. Dickinson (The University of Newcastle upon Tyne, UK) と初めて会った。1968 年に出版された J. Phys. B の第 1 巻で He 気体中の He^+ の移動度の理論計算を単著 [17] で発表している方だったので、現役とは思っていなかったため、最初は別人かと思ってしまった。それから電子メールを交わすようになり、我々の 4.3 K の He 気体中における He^+ の移動度のデータを送ると、それをほぼ再現するような計算をして、論文として発表してくれた [18]。この論文の謝辞にある自分の名前を見たときには、共著ではないものの、自分

の実験結果が理論家を刺激したことがとても嬉しく誇らしく思えたものである。He 中の He^+ は、これまでに量子効果がイオン移動度に表れたことが明確に証明された唯一の系であり、meV 領域の極低エネルギーイオン衝突実験手法としての移動管法の特徴が遺憾なく発揮された典型的かつ顕著な例であることを強調しておきたい。古典論では $T_{\text{eff}} \rightarrow 0 \text{ K}$ では K_{pol} に漸近するはずの K_0 の値は、 $T_{\text{eff}} = 20 \text{ K}$ 付近で K_{pol} に近い値を取るが、より低い T_{eff} では急激に低下して、古典論とは大きな隔たりのある結果となったが、Dickinson による量子力学的計算では、4%程度の差はあるものの、実験結果と同様な依存性を示しているのである。

以上のような基礎的な原子物理としての移動度研究とは別なところで、移動度を利用して同じサイズでも構造の異なるクラスターイオンの異性体を分離するという仕事が1990年代初期に始まった。彼らはクラスター化学の分野に属していたので接点もあったのだが、複雑すぎる構造のイオンであるため、粒子間ポテンシャルを厳密に求めるのではなく、構造による違いを定性的に理解すれば十分という世界であり、自分でも始めようという気持ちにはなれなかったが、非常に面白いとは思った。

4 現在

1993年の最後の Swarm Seminar で会った研究者の中で現在も顔を合わせる機会があるのは実験では R. Johnsen (University of Pittsburgh, USA)、理論では L. A. Viehland (Chatham College, Pittsburgh, USA) のわずか二人だけである。Viehland は Mason の後継者として、移動度データベースの整備も含め、イオン移動度を専門にしているが、Johnsen の興味は解離性再結合 (dissociative recombination, DR) に移った様子で、移動管装置を用いて分子イオンと電子の低エネルギー衝突による DR 研究を主に行っている。

その後の国際会議において、実験家としては J. de Urquijo (Universidad Nacional Autónoma de México, México)、理論家としては Z. Petrovic (Institute of Physics, Serbia) とともに親しくはなったが、現在、イオン移動度の基礎的な議論ができる知人は海外ではこの4名しかいない。どこかに隠れて研究している人がいるとも思えないので、彼らが最後の砦なのかは知れない。国内では、研究室の OB でもある小泉哲夫氏 (立教大) がイオン

移動度の研究を続けている他に、私の研究室で学位を取った日高宏氏 (北大・低温研) が最近、移動管装置を開発して研究を開始している。何れにせよ、世界的に見てもイオン移動度の基礎研究を継続している研究者は十指に満たないと思われる。このように寂しい状況において、私の盟友で理論的にイオン移動度を研究してくれていた大槻一雅氏 (電通大) の急逝は、大きな痛手である。

その一方で、イオン移動度を目的でなく手段として活用している研究者の数は膨大であり、かつそのアクティビティは極めて高い。その分野は “Ion Mobility Spectrometry (IMS)” と呼ばれているが、最近、立て続けに IMS 関連の書籍が出版されている。また、IMS を専門とした学術雑誌 “International Journal of Ion Mobility Spectrometry” が Springer から刊行され、国際会議 “International Symposium on Ion Mobility Spectrometry (ISIMS)” も毎年開催されている。2010年に初めてこの会議に出席して口頭発表もしてきたが、基礎的な物理への関心が全くないとは言わないまでも、分析化学への応用が主題であり、IMSに残されているような基礎的な原子物理学とは大きく異なるのは当然としても、クラスター化学での異性体分離とも全く別の世界に思えた。

ここで、非常にシニカルな文章を原文のまま紹介したい。“In the early 1990s, IMS was considered an emerging technology. It had been prematurely rejected by the academic community but had been accepted for chemical weapons detection and was on the verge of being accepted for explosives detection.” これは IMS 界の大御所である G. A. Eiceman らが書いた本 [19] の最後の頁にあったものである。私自身はここで言われている “the academic community” に属していたのかも知れないが、IMS の存在をまだ知らなかったもので、本当に “reject” したのかは判らない。また、少なくとも、クラスター化学における移動度に着目した異性体分離は、ここで言う IMS とは別物である。狭義の IMS は大気中の微量物質の分析手段として使われるものでと考えて良さそうである。但し、私にとっての広義の IMS は別にある。実効温度 T_{eff} の式において、移動速度 v_d の入った第2項が無視できる条件での移動度測定を IMS と定義したい。つまり、 $T_{\text{eff}} \approx T$ であるから、換算電場 E/N を変えても、殆ど T_{eff} も K_0 も変わらない。この条件では、私がこれまでに蓄積してきた知識や経験が殆ど役に立たないという意味で、私

にとっては全く別の新しい研究分野なのである。

ところが、現在私はIMSの研究を始めている。文部科学省・科学技術振興調整費(今年度から名称が変更され、科学技術戦略推進費)「安全・安心な社会のための犯罪・テロ対策技術等を実用化するプログラム」の一つとして、科学警察研究所を中心に組織された「化学剤の網羅的迅速検知システムの開発」に加わっているからだ。このプロジェクトには「イオン移動度の専門家が必要」ということで白羽の矢を立てられて参加しているが、まだ装置の設計・製作の段階で成果は出ていない。但し、極低温移動管によるヘリウム気体中の小さなイオンの移動度と、大気中での化学兵器ガス分子イオンの移動度の、違いと共通性が臆気ながら見えてきたような気もしている。そして、クラスターイオンの構造異性体分離もまた然りである。

5 将来

本稿で述べたイオン移動度研究は 1) 粒子間ポテンシャルに拘る基礎物理, 2) 構造異性体を分離するクラスター化学, 3) 大気中の微量分析化学, という3つのカテゴリーに分けることができる。ここまでの論調だと 1) には将来がないように思えるかも知れないが、「過去」「現在」の項で述べなかった実験成果がある。

例えば、原子イオンのHe気体中の移動度はカビが生えそうな研究テーマに聞こえるかも知れないが、未だに未解決の問題を抱えている。 C^+ については基底状態 2P と準安定励起状態 4P を分離して移動度を観測し、粒子間ポテンシャルを用いた古典的な運動量移行断面積の計算によって、それぞれの移動度の実測値を再現することができた[20]。ところが N^+ については同様に基底状態 3P と準安定励起状態 1D の移動度は分離して観測することができ、準安定励起状態 1D については計算によって再現できているが、基底状態 3P の挙動は全く再現できていない。そもその基底状態 3P の移動度は T_{eff} が小さくなるにつれて徐々に低下して、 K_{pol} よりも遙かに小さな値まで下がってもまだ下がり続けている。このような挙動は古典的には全く理解できないので量子効果ではないかと思って理論的に検討しているのであるが、どのような計算をしても再現できず、原因となるメカニズムも不明である。同様な不思議な現象が他の原子イオンでも見られるかも知れないが、我々が測定した原子イオンはまだ14種類しかない。理論的に説明

できていないので予測もまた不可能であろう。しらみつぶしに測定することにも意味は見いだせる。また、測定したイオンの中でも理論的に再現できていないものとして Xe^+ がある。重原子特有のスピン軌道相互作用に原因を求めたのであるが、一筋縄ではいかなかった。これもまた課題として残されている。

同様に二原子分子イオンについても、 N_2^+ と O_2^+ の低 T_{eff} 領域において見られる顕著な違い[21, 22]を理論的に説明し[23]、これで普遍的な理解ができたと思っていたのだが、最近になって測定を開始した OH^+ や H_2O^+ は我々の予想を完全に裏切ってくれた。これらは小さな分子イオンであるから正確な粒子間ポテンシャルを用いた移動度の計算も可能と考えられる。

二つほど我々の研究例から将来に残された課題を拾い上げたが、これらの謎が観測されたのは液体ヘリウムによって4.3 KにまでHe気体を冷却したおかげである。室温では当然としても、液体窒素温度であっても、これらの未解決課題は発見されることすら有り得なかった。つまり、気体温度のさらなる冷却が、イオン移動度研究の将来を変えていく可能性がある主張しておきたい。

2) と 3) のカテゴリーについては、それほど詳しくないこともあって具体的な課題が見えてこない。但し、約20年前に始まった研究手法であるから、技術的には成熟してきて、新たなブレイクスルーのためのアイデアが求められているような気がする。とは言え、IMS関係の論文数の増加は驚異的に思える。少なくともユーザー数はこれからも益々増加していくのではなかろうか。

将来に向けて考えていきたいのは、異なる専門分野と動機をもった研究者の連携である。既に少し動き出し始めているのであるが、本稿で3つに分けたカテゴリーの研究者が同時に集まって議論する機会は殆どない。研究背景となる基本的な知識が互いに全く異なるため、相互に理解し合うためにはかなりの忍耐と努力が必要に思えるが、「イオン移動度」という言葉で人と人が繋がっていくと、想像も付かない何かが生まれてくるかも知れない。これは夢に過ぎないかも知れず、実行しても失敗する可能性も否定できないが、既に有志は集まりつつあるので、実現に向けて行動を起こして行きたい。

参考文献

- [1] E. A. Mason and E. W. McDaniel : *Transport Properties of Ions in Gases* (John Wiley, New York, 1988).
- [2] 金子洋三郎 : 日本物理学会誌, **37** (1982) 560.
- [3] 田沼肇 : 日本物理学会誌, **59** (2004) 883.
- [4] 菅井俊樹 : 質量分析, **58** 47.
- [5] S. L. Lin, L. A. Viehland, and E. A. Mason : Chem. Phys. **37** (1979) 411.
- [6] H. B. Milloy and M. T. Elford : Int. J. Mass Spectrom. **18** (1975) 21.
- [7] R. Johnsen, A. Chen, and A. Biondi : J. Chem. Phys. **72** (1980) 3085.
- [8] T. Koizumi, N. Kobayashi, and Y. Kaneko : J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980) 1678.
- [9] H. Böringer and F. Arnold : J. Chem. Phys. **77** (1982) 5534.
- [10] T. M. Kojima, N. Saito, N. Kobayashi, and Y. Kaneko : J. Phys. Soc. Jpn **61** (1992) 6.
- [11] H. Tanuma : Rev. Sci. Instrum.
- [12] L. A. Viehland and E. A. Mason : Ann. Phys. **91** (1975) 499
- [13] H. W. Ellis *et al.* : At. Data. Nucl. Data Tables, **17** (1976) 177.
- [14] H. W. Ellis *et al.* : At. Data. Nucl. Data Tables, **22** (1978) 179.
- [15] H. W. Ellis *et al.* : At. Data. Nucl. Data Tables, **31** (1984) 113.
- [16] L. A. Viehland and E. A. Mason : At. Data. Nucl. Data Tables, **60** (1995) 37.
- [17] A. S. Dickinson : J. Phys. B **1** (1968) 387.
- [18] A. S. Dickinson, M. S. Lee, and L. A. Viehland : J. Phys. B **32** (1999) 4919.
- [19] G. A. Eiceman and Z. Karpas : *Ion Mobility Spectrometry* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2005).
- [20] S. Matoba, H. Tanuma, and K. Ohtsuki : J. Phys. B **41** (2008) 145205.
- [21] J. Sanderson, H. Tanuma, N. Kobayashi, and Y. Kaneko : J. Phys. B **26** (1993) L465.
- [22] J. Sanderson, H. Tanuma, N. Kobayashi, and Y. Kaneko : J. Phys. B **27** (1994) L433.
- [23] K. Ohtsuki, M. Hananoe, and M. Matsuzawa : Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 213201.