時間分解第2高調波測定による 表面吸着原子層振動モードの時間領域観測

渡邊 一也*¹ 高木 紀明*¹ 松本 吉泰*¹

(受理2003年7月25日, 掲載決定2003年9月6日)

Time-domain Observations of the Vibrational Mode of a Surface Adsorbate Layer
by Time-resolved Second Harmonic Generation

Kazuya WATANABE, Noriaki TAKAGI and Yoshiyasu MATSUMOTO

Department of Photoscience, School of Advanced Studies, The Graduate University for
Advanced Studies (SOKENDAI), Hayama, Kanagawa, 240-0193, Japan

(Received July 25, 2003, Accepted September 6, 2003)

1 はじめに

超短パルスレーザー技術の進展に伴い, 様々な相での原子振動や化学反応過程の時間領域観測が試られてきた。気相分子については Zewail のノーベル賞に代表される先駆的な仕事があり¹⁾, また溶液中の分子振動²⁾や固体のフォノン³⁾についても, 超短パルスを用いてこれらをコヒーレントに励起し, その時間発展を観測するという試みが行われている。これらは, 光励起により物質に引き起こされる素過程の理解, 化学反応機構の解明にとって有用な情報を与えるものである。

一方, 不均一触媒反応という広範な反応の舞台となる固体表面においては, このような振動コヒーレンスの研究例は非常に少ない。最近, Tom らのグループによって, 時間分解第2高調波 (TRSHG) 測定により表面フォノンのコヒーレンスの時間領域観測が報告され⁴⁾, 続いて我々のグループにより, 表面フォノン⁵⁾, 表面吸着種⁶⁾の振動コヒーレンスの観測が行われた。この解説では, 我々のグループの仕事を中心に, この研究分野の最近の進展について報告する。

2 振動コヒーレンスの時間領域観測について

良く規定された固体表面上の吸着種の振動エネルギー緩和や, 振動位相緩和については, 主に定常光反射赤外分光の線形についての研究を中心として, 議論が行われてきた⁷⁾。一般に, 反射赤外分光で観測される吸収線の線形 $I(\omega)$ は次のような基準振動座標 Q の相関関数のフーリエ変換で与えられる。

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \frac{\langle Q(t)Q(0) \rangle}{\langle Q^2 \rangle} \quad (1)$$

(1)式では, 振動の位相の情報は失われる。何らかの方法で, $Q(t)$ を時間領域で直接測定することかてきれば, 位相の情報も含めて振動ダイナミクスを調へることかてきる。

一般に, 特定の振動モードの周期よりも十分短い時間幅を有する超短パルス光で系を励起すると, 振動固有状態の重ね合わせの状態 (振動波束) の生成が起り, その時間発展を別のパルス光を使って追跡することかてきる。問題とする基準振動座標の期待値 $\langle Q \rangle$ は,

$$\langle Q \rangle = \text{Tr}(\rho Q) = \sum_a \rho_a \langle Q \rangle_a \quad (2)$$

であらわされる。ここで a, b は振動量子数, ρ_a は密度行列要素, Q_a は座標演算子の行列要素である。調和振動子近似の元では $a = b \pm 1$ となり, 密度行列の非対角要

*¹ 総合研究大学院大学先端科学研究科光科学専攻
(〒240-0193 神奈川県三浦郡葉山町潮南国際村)

素（振動コヒーレンス）の時間発展が、核変位の期待値の時間変化を与える。

簡単のため単一の基準振動モードの基底状態と最低励起状態の2つの振動単位間（エネルギー差 $\hbar\omega$ ）のコヒーレンスについて考えると、密度行列の従う運動方程式から、 $\langle Q \rangle$ が古典的な運動方程式と同様な次式に従うことが示される⁸⁾。

$$\frac{d^2\langle Q \rangle}{dt^2} + \frac{2}{T_2} \frac{d\langle Q \rangle}{dt} + \Omega^2\langle Q \rangle = F \quad (3)$$

ここで T_2 は位相緩和時間、 $\Omega^2 = \omega^2 + T_2^{-2}$ である。また F は光との相互作用により印加される力であり、励起がラマン過程で起こる場合は、 α をラマンテンソル、 E を励起光電場ベクトルとして $F \propto \alpha : EE$ となる。励起光の時間幅が十分短く F を δ 関数とみなせる場合、(3) 式は時定数 T_2 で振幅が指数関数的に減衰する正弦波型の解を与える。

溶液中の分子や、固体のフォノンに対しては、いわゆるポンププローブ法により、振動コヒーレンスの時間発展が観測されている。すなわち、ポンプ光により振動コヒーレンスが誘起され、核の変位により系の屈折率が変調をうける。時間遅延をかけたプローブ光を系に照射すると、その反射率や透過率が屈折率変調により核の変位に応じた変化をする。従って、反射率や透過率をポンププローブの遅延時間の関数として測定すると、核の変位に応じた変調信号が観測されることになる。

固体の表面フォノンや、表面吸着種に対し、同様の手法で振動コヒーレンスの観測を試みる場合、プローブ光の反射光には、波長オーダーの領域のバルクの情報が含まれるため、それに対し表面近傍の情報の寄与は非常に小さくなる。1997年にTomのグループは、TRSHGを適用し、この問題が解決されることを示した⁹⁾。これは、プローブ光の反射率を測定する代わりにプローブ光によって発生する第2高調波（SH）光の強度を測定するものである。SH信号の表面敏感性により、表面に局在したモードの情報を高い感度で検出できる可能性がある。

一般に系の感受率は物質を構成する原子核の平衡位置からの変位に依存するため、たとえばある基準振動モードの平衡位置まわりの微小変位を δQ とすると、系の2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ は δQ について以下のように展開できる。

$$\chi^{(2)} = \chi_0^{(2)} + \frac{\partial \chi^{(2)}}{\partial \delta Q} \bigg|_0 \delta Q + \dots \quad (4)$$

SH光の強度 $I_{2\omega}$ は $|\chi^{(2)}|^2$ に比例するため、(4)式の右辺のうち δQ に依存する項をまとめて $\chi_Q^{(2)}$ とかくと、

$$I_{2\omega} \propto |\chi^{(2)}|^2 = |\chi_0^{(2)}|^2 + |\chi_Q^{(2)}|^2 + \text{Re}\{\chi_Q^{(2)} \cdot \chi_0^{(2)*}\} \quad (5)$$

となる。本稿で取り上げる実験については、核の変位により引き起こされる $I_{2\omega}$ の強度変調の大きさは数%のオーダーであるので、(5)式の第2項は無視でき、観測にかかるのは第3項による寄与が主になると考えられる。式で、 δQ に対して2次以上の微小項を無視すれば、結局SH光の変調信号は δQ に比例するとみなせる。

3. 実験

図1に我々のグループで行っているTRSHG測定の実験装置図を示す。実験は超高真空チェンバー内（背圧 2.6×10^{-8} Pa 以下）で行った。GaAs基板は約1 cm角に切り出したものをTa箔によりTa線（ $\phi 2.5$ mm、通電加熱用）に固定し、試料保持ロッドに固定した。Pt基板（ $\phi 1$ cm）は通電加熱用Ta線をスポット溶接し、保持ロッドに固定した。試料表面の清浄化はArイオンスパッタリングとアニーリングの繰り返し処理により行い、Ptの場合は、酸素処理（ O_2 1.3×10^{-5} Pa、試料温度800 K）もあわせて行った。表面の清浄化の確認はオージェ電子分光により行った。

測定光源には、GaAs表面の場合Ti:sapphireレー

図1 TRSHG実験装置の概略図

ザーの oscillator (Femtolaser 社, Femto-pro, パルス幅 12 fs, 繰り返し 75 MHz, 中心波長 800 nm) を用い, Pt 表面の測定には, Ti : sapphire レーザーの再生増幅光 (Spectraphysics 社, Spitfire, パルス幅 150 fs, 繰り返し 1 kHz, 中心波長 800 nm) を用いた. レーザーパルスをポンプとプローブの 2 つに分け, プローブ光に対しては可動ステージにより光学遅延をつけチェンバー内の試料表面に集光した. レーザーの偏光はポンプ, プローブ共に p-偏光とした. パルス幅 12 fs のレーザー光の場合 (GaAs 測定時) は, 分散媒質透過によるパルスチャープの効果を低減するため, 厚み 1 mm の石英板 ($\phi 30$ mm) を 2 段 O リングにより固定し, O リング間を差動排気して, レーザー透過窓とした. Pt 表面測定の場合は, 用いたパルス幅が比較的長いので, 市販のフランチ溶接石英窓 (1 cm 厚) を通して試料表面に集光した.

プローブ光の試料表面からの反射光には, プローブ光と同軸に発生する SH 光が含まれており, これが観測すべき信号である. 従って, この反射光を基本波を除去するフィルターを通した後, SH 光のみの強度を光電子増倍管で検出した. ポンプ光の光路にはチョッパーを挿入しロックイン検波を行うことで, ポンプ光によって引き起こされる SH 光強度変化を測定した.

4. GaAs(100)表面フォノンの時間領域観測

GaAs のバルク LO フォノンモードのコヒーレントフォノンに関しては, 時間分解反射率変化測定を用いた研究により詳細な知見が得られている. Kurz らのグループは GaAs(100)面について大気中での測定を行い, 8.8 THz の振動数を持つバルク LO フォノンによる変調信号を観測した¹⁰⁾. コヒーレントフォノン励起のメカニズムとしては, 表面近傍の空間電荷層で生成したキャリアが高速に空乏層電場を遮蔽するため, これが格子に撃力を与え, LO フォノンが励起されるとしている. また高密度のキャリアが存在する場合, 電子プラズモンと LO フォノンの結合モードの振動コヒーレンスも観測されている¹¹⁾.

表面フォノンに関しては, Tom らによりまず (110) 面⁹⁾, ついで (100)-(4×1)Ga, -(1×6)As 面について⁴⁾ TRSHG 測定による報告が行われた. 我々は, GaAs(100)-c(8×2) 面に対して TRSHG 測定を行い, 表面フォノンのダイナミクスを観測した⁵⁾. 以下その詳細について述べる.

図 2(a) に GaAs(100)-c(8×2)Ga 表面での TRSHG 測定結果を示す. SH の強度は時間原点で瞬時的な立ち上がりを示し, その後数 ps の時間スケールで減衰する成分が観測された. このバックグラウンド成分に, 振動波

図 2 (a) GaAs(100)-c(8×2) 表面における TRSHG 測定結果. 励起光強度は 140 mW, SH 光の p-偏光成分を検出. 測定時の試料温度は 180 K. レーザー光の入射面は [0-11] 方向に設定した. (b) 破線: (a) の波形の微分波形. 実線: 2 成分減衰振動波形によるシミュレーション結果. (本文参照)

形が重畳しているのがわかる. 振動波形部分を顕著に示すため, 図 2(b) には, 信号の微分波形を示した. 振動成分は励起直後から立ち上がり, 一旦 1 ps 以内に減衰し, その後 6 ps 以降まで続く小さな振幅の振動成分が現れる.

振動部分以外のバックグラウンド成分の起源は, GaAs の電子励起による $\chi^{(2)}$ の変化と考えられる. 用いた励起光 (中心波長 800 nm) は GaAs バンド端遷移にほぼ共鳴しており, バルクのキャリア生成による $\chi^{(2)}$ の変化, および, キャリアによる表面空乏層電場 (E_{dep}) の遮蔽によって, $\chi^{(3)} \cdot E_{dep}$ に比例した SH 分極が変調を受けた効果が寄与していると考えられる.

図 3 に, 図 2(b) の微分波形のフーリエ変換振幅スペクトルを示す. 図 3(a) の 70 fs から 5.8 ps までの波形のスペクトルは 8.9 THz および 8.4 THz に顕著なピークを示し, 8.7 THz には鋭い dip が現れる. 一方, 図 3(b) の 1.0 ps 以降の波形のスペクトルには, 8.8 THz に一本のピークが観測されるのみであった. 後者の成分は GaAs バルク LO フォノンに帰属される¹⁰⁾. 従って, 1.0 ps 以降の信号は主にバルクからの寄与が観測されており, 表面からの信号は 1.0 ps までの早い時間領域でほぼ減衰していると考えられる.

表面フォノンダイナミクスの定量的な評価を行うため

図3 図2(b)の波形のフーリエスペクトル。(a)遅延時間70 fs～5.8 psの領域の変換結果。太線：実験データのスペクトル。細線：シミュレーションデータのスペクトル。破線は図2(b))のシミュレーションパラメータで、 $\phi_1 = \phi_2 = -12^\circ$ とした場合のシミュレーション波形のフーリエスペクトル。(b)遅延時間1.0 ps～5.8 psの領域の実験データのフーリエ変換結果。

に、次の2成分の減衰正弦波の線形結合で信号波形の再現を試みた。

$$\Delta I_{2\omega} = \sum_{i=1,2} A_i \exp(-t/\tau_i) \sin(2\pi\nu_i t + \phi_i) \quad (6)$$

シミュレーションの結果およびそのフーリエスペクトルを、図3に重ねて示す。定性的な傾向は(6)式の2成分ではほぼ再現できるのがわかる。2つの成分の中心周波数 ν_i および位相緩和時間 τ_i は、($\nu_1 = 8.67$ THz, $\tau_1 = 3.0$ ps)および($\nu_2 = 8.52$ THz, $\tau_2 = 220$ fs)であり、前者がバルクLOフォノンに対応しており、後者の成分が表面フォノンによる寄与をあらわしている。

表面フォノンによる成分の位相緩和時間は約220 fsであり、これは例えばバルクLOフォノンの位相緩和時間(3.0 ps)と比較すると非常に短い。この主な理由は、8.6～6.0 THzの領域にGaAs(100)-c(8×2)表面フォノンモードが複数存在し、そのいくつかがコヒーレントに励起されるため、不均一広がりによって位相緩和時間が短くなった可能性が高い。

(6)式による解析の結果、表面フォノン成分とバルクLOフォノン成分の初期位相はそれぞれ $\phi_1 = -12^\circ$ 、 $\phi_2 = -128^\circ$ であり、約 120° のずれがあることがわかった。この位相のずれは信号波形の再現に必要であり、仮にこの位相差がないとした場合($\phi_1 = \phi_2 = -12^\circ$)スペクトルは図3の破線のようになり、定性的にも実験結果を再現

しない。GaAsバルクのコヒーレントフォノンは、先に述べた空乏層電場の遮蔽により励起されると考えられ、これは階段関数的な力を格子系に与えるので、変位の時間変化はcos型になることが期待される。一方GaAs表面フォノンはラマン過程により励起されるとされており⁹⁾、この場合の初期位相は、フォノンの励起に関与する電子遷移エネルギーと、励起光子エネルギーのずれによって変化する⁹⁾。すなわち、非共鳴条件下ではsin型になるのに対し、共鳴に近くなるとcos型となる。図3で明らかになったバルクフォノンと表面フォノンの初期位相のずれは、両者の励起メカニズムの違いを反映したものと考えられる。

5. 白金(111)面上のCs原子層の振動

次に、TRSHGを金属表面吸着種に適用した結果について述べる⁶⁾。金属表面のアルカリ原子吸着による変化は、古くから活発に研究が行われてきたテーマである^{12,13)}。特にSHGに関しては、金属表面にアルカリ原子を吸着した場合表面SHGの効率が2桁以上も増大するという興味深い現象が知られている¹⁴⁻¹⁶⁾。我々はこの点に着目し、Csを吸着したPt(111)面でTRSHG測定を試みた。

図4に、Pt表面からのSH光強度のCs吸着による変化を示す。Cs被覆率の増大に伴いSH光強度は大きく増大し、第1層完結時(0.41 ML, 1 ML = 1.5×10^{15} cm⁻²)で清浄表面の100倍程度の増強が観測された。また、0.12 ML付近に特徴的なピーク、および0.25 ML付近に比較的小さな構造が観測された。このようなSH光強度変化に現れるピークは、Cu(111)面上へのCs蒸着時にも報告されており¹⁶⁾、ピークの要因は、Cs吸着により新たに形成される電子軌道間のバンド間遷移への1光子あるいは2光子共鳴に帰属されている。我々の観測したCs/Pt(111)での複数のピークについても、同様のバンド間遷移への共鳴効果が要因と考えられる。すなわち0.12 ML付近のピークは、Cs由来の占有軌道からCs由来の鏡像準位あるいは反結合性準位¹⁷⁾への2光子遷移に対応し、0.25 ML付近のピークはこれらの準位間の1光子共鳴に対応していると考えられる。

次に、図5にPt(111)清浄面およびCsを0.27 ML吸着した表面でのTRSHG測定結果を示す。清浄面では、励起光照射により瞬時的に立ち上がる成分と1 ps程度の時定数で減衰する成分、および10 ps以上の時定数で減衰する成分が観測された。この過渡応答は、レーザーによる基板電子温度の上昇および熱緩和過程を反映していると考えられる。

一方Csを吸着した系では、時間原点付近の鋭いピー

図4 試料温度110 KでのPt(111)からのSH光強度のCs蒸着量依存性. Csの第1層完結は0.41 ML. (1 MLはPt表面原子密度, $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) 入射基本波 (800 nm), SH光ともにp-偏光の条件で測定した.

図5 (a) Pt(111) 清浄表面および(b) Csを0.27 ML蒸着した表面でのTRSHG測定結果. 励起光の吸収フルエンスは(a) 6 mJ/cm^2 , (b) 3.4 mJ/cm^2 . 測定時の試料温度は110 K. (b)の拡大図は縦軸方向に任意にオフセットを加えてある.

クとそれに続く振動波形が観測された. 時間原点付近の鋭いピークは, ポンプとプローブが時間的に重なったことにより, ポンプ光の一部がプローブ光光路に散乱される過程に起因した信号である. 図5(b)の振動部分をフーリエ変換したスペクトルを図6に示す. スペクトルは2.3 THz (77 cm^{-1}) に1本のピークを示し, これは, Cs/Ru(0001)のCs-Ru伸縮振動¹⁸⁾ (67 cm^{-1} , 2.0 THz)あるいはCs/Cu(111)のCs-Cu伸縮振動¹⁹⁾ (56 cm^{-1} , 1.7 THz)の振動数と近いことから, Cs-Pt伸縮振動に帰属される.

Cs吸着系では, 清浄面で観測された基板電子温度の上昇による応答波形が顕著には現れないが, これは, 図

図6 図5(b)の振動波形部分のフーリエスペクトル.

4に示したように, Cs吸着表面で観測にかかるSH光の大部分は, Cs吸着層から発生したものであり, 基板電子温度の情報は殆ど含まれていないためと考えられる.

振動コヒーレンスの励起メカニズムについては, 図4で観測されたSH強度の著しい増強効果から, 励起光のエネルギーで何らかの電子遷移への共鳴が起きていると考えられる. CarlssonらはNa/Cu(111)において, いくつかの超構造のもとで, Na由来の電子状態がNa層に局在した量子井戸準位を形成すると指摘している²⁰⁾. 我々はCs被覆率に対する振動初期振幅の変化を調べ, 初期振幅は被覆率0.26 ML近傍で最大値をとることがわかった. この被覆率近傍においてCsは $p(2 \times 2)$ 構造をとることが分かっており²¹⁾, Cs/Pt(111)系においても, Na/Cu(111)と同様にCs吸着による量子井戸状態が形成され, 用いた光子エネルギー (1.55 eV) がこの量子井戸準位間遷移に共鳴していると期待される. 量子井戸準位間遷移によりCs-Pt間のポテンシャル形状が変化し, それにより励起状態あるいは基底状態において振動コヒーレンスが誘起され则认为される.

図5で観測された振動波形からCs-Pt伸縮振動の位相緩和時間は1.4 ps見積もられた. 位相緩和速度を決定する要因としては, エネルギー緩和過程および純粋位相緩和過程が挙げられる. エネルギー緩和過程としては, まず基板フォノン励起による緩和過程が考えられる. Perssonによる弾性連続体モデルを用いると²²⁾, Cs-Pt伸縮振動モードの1-フォノン励起によるエネルギー緩和速度は0.25 MLのとき約1 psと見積もられ, 実験値と近い値が得られる. また, もう一つのエネルギー緩和過程として, Pt基板の電子-正孔対励起によるエネルギー緩和過程が考えられる²³⁾. この過程については, 振動に伴う吸着種由来の軌道の占有数揺らぎに関する情報

が乏しいため、緩和速度の見積を行うことが難しいが、無視できない寄与があると期待される。

一方、Ni 上の一酸化炭素分子の分子内伸縮振動²⁴⁾や Si(111) 上の水素における基板-吸着種間振動²⁵⁾の反射赤外吸収スペクトルの線形は、低振動数モードとの非調和カップリングによる純粋位相緩和に支配されることがわかっている。我々の観測している Cs-Pt 伸縮振動についても Cs-Pt の表面平行方向の振動モードや Pt 基板の表面フォノンによる散乱過程で引き起こされる純粋位相緩和過程が信号の減衰挙動を支配している可能性があり、この点については信号の温度依存性の測定を含めて現在検討中である。

6. おわりに

以上、表面フォノン、表面吸着種の振動モードについて、TRSHG 測定によるコヒーレンスの誘起、その時間発展の観測について、我々の研究結果を中心に解説した。一連の研究から、今回紹介した手法で顕著な信号を観測するためには、振動モード励起にカップルした電子遷移に共鳴する光子を用いる必要があると考えられる。従って、表面吸着種全般に測定対象を広げるには波長可変かつ、よりパルス時間幅の短い光源を用いての測定が必要となる。本手法により種々の表面での光誘起初期過程の理解が進めば、光を用いた表面ダイナミクス制御の研究へと発展していくものと期待される。

〔文 献〕

- 1) J. C. Polanyi and A. H. Zewail: *Acc. Chem. Res.*, **28** (1995) 119.
- 2) 田原太平: *分光研究*, **47** (1998) 37.
- 3) R. Merlin: *Solid State Comm.*, **102** (1997) 207.
- 4) Y.-M. Chang, L. Xu and H. W. K. Tom: *Chem. Phys.*, **251** (2000) 283.
- 5) K. Watanabe, D. T. Dimitrov, N. Takagi and Y.

- Matsumoto: *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 235328.
- 6) K. Watanabe, N. Takagi and Y. Matsumoto: *Chem. Phys. Lett.*, **366** (2002) 606.
- 7) H. Ueba: *Prog. Surf. Sci.*, **55** (1997) 115.
- 8) M. D. Levenson and S. S. Kano: *Introduction to Non-linear Laser Spectroscopy*, Revised Edition (Academic Press, London, 1987) 132.
- 9) Y. M. Chang, L. Xu and H. H. K. Tom: *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 4649.
- 10) G. C. Cho, W. Kütt and H. Kurz: *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 764.
- 11) G. C. Cho, T. Dekorsy, H. J. Bakker, R. Hövel and H. Kurz: *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 4062.
- 12) H. P. Bonzel: *Surf. Sci. Rep.*, **8** (1987) 43.
- 13) R. D. Diehl and R. McGrath: *Surf. Sci. Rep.*, **23** (1996) 43.
- 14) H. W. K. Tom, C. M. Mate, X. D. Zhu, J. E. Crowell, Y. R. Shen and G. A. Somorjai: *Surf. Sci.*, **172** (1986) 466.
- 15) K. J. Song, D. Heskett, H. L. Dai, A. Liebsch and E. W. Plummer: *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 1380.
- 16) S. Å. Lindgren and L. Walldén: *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 6345.
- 17) N. Fisher, S. Shuppler, Th. Fauster and W. Steinmann: *Surf. Sci.*, **314** (1994) 89.
- 18) K. Jacobi, H. Shi, M. Gruyters and G. Ertl: *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 5733.
- 19) G. Witte and J. P. Toennies: *Phys. Rev. B*, **62** (2000) R7771.
- 20) J. M. Carlsson and Bo. Hellsing: *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 13973.
- 21) J. Cousty and R. Riwan: *Surf. Sci.*, **204** (1988) 45.
- 22) B. N. J. Persson, E. Tosatti, D. Fuhrmann, G. Witte and Ch. Wöll: *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 11777.
- 23) B. N. J. Persson and M. Persson: *Solid State Comm.*, **36** (1980) 175.
- 24) B. N. J. Persson and R. Ryberg: *Phys. Rev. B*, **32** (1985) 3586.
- 25) P. Dumas, Y. J. Chabal and G. S. Higashi: *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 1124.