光誘起相転移の理論 —コヒーレント振動と過渡状態—

米満 賢治

分子科学研究所 理論・計算分子科学研究領域 (〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38)

Theory of Photoinduced Phase Transitions: Coherent Oscillations and Transient States

Kenji YONEMITSU

Institute for Molecular Science, 38 Nishigonaka, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585

(Received November 22, 2007)

Theoretical understanding of photoinduced phase transitions and their dynamics is reviewed from the viewpoint of coherent oscillations and transient states in condensed molecular materials with quasi-one-dimensional electronic conduction. In the mixed-stack organic charge-transfer compound TTF-CA (TTF: tetrathiafulvalene, CA: chloranil), the photoinduced transition from the ionic phase to the neutral phase is accompanied with coherent motion of a neutral-ionic domain boundary. Its high cooperativity is realized by the sufficiently strong, interchain Coulomb coupling in the ionic phase. In the quarter-filled-band organic salt (EDO-TTF)₂PF₆ (EDO: ethylenedioxy), the photoinduced melting of charge order is accompanied with oscillations in transient reflectivity. The degree of coherence in these oscillations depends on the probe photon energy. It is caused by different space and time scales of observed electronic motion and relevant phonon motion.

Key Words: Coherent phonon, Domain wall, Neutral-ionic transition, Charge order, Metal-insulator transition

1. はじめに

物質は光を吸収すると、通常は電子と正孔を生み、わずかな格子変形を伴う。電子間あるいは電子格子間の相互作用に由来する協調性をうまく利用して、この変形を巨視的に増幅させ、伝導性、誘電性、磁性などの物性を大きく変化させるのが光誘起相転移である^{1,2)}。電子相関の強い系も含め、熱平衡状態にある物質の電子物性は理論的にかなりわかっている。しかし、平衡から遠く離れた状態の電子物性について、理解が進んできたのは比較的最近のことである。光誘起相転移では電子が多数集まることによって起こる現象であるが、そのダイナミクスについてはここ数年で理解が深まった³⁾。そのきっかけとなったのは、ポンプ・プローブ分光法の発展でとりわけ時間分解能が高くなったことにより、格子振動や分子振動の時間スケールで電子状態が変化していく様子を時々刻々と詳細に追えるようになったことである。これは熱平衡における物性を説明するのと同じ模型で遍歴電子を考慮して物理量を計算し、実験と比較することを可能にした。つまり、物性を担う多電子系の平衡状態と光誘起非平衡挙動を同等に議論することができるようになったのである。

このような理論研究の発展により、励起光の性質(波

長、強度、持続時間、波形)が線型および非線型な応答にどうつながるか、物性の制御がどれほど可能かなど、シミュレーションできるようになった。もちろん実験研究も進展し、モット絶縁体⁴⁾あるいは電荷秩序絶縁体^{5,6)}から金属状態への伝導性の変化、イオン性強誘電体から中性常誘電体への電荷移動を伴う誘電性の変化⁷⁾、非磁性から常磁性への磁性の変化⁸⁾などに伴う超高速な反射率変化が観測されている。これらの電子格子状態や光誘起ダイナミクスはそれぞれ理論計算で再現され⁹⁻¹⁴⁾、過渡状態や非線型挙動を直接議論できるようになった。たとえば理論的には電子と強く結合しているフォノンを直接励起する赤外線照射により、相転移を起こすことが可能であることが示されている¹⁵⁾。実際に磁気抵抗を示すマンガン酸化物において、モード選択的な振動励起により絶縁相から金属相への転移を制御できることが最近見出された¹⁶⁾。

このように光照射により電子相を制御する上で重要な因子はコヒーレンスである。効率よく変化を起こすためには電子格子状態の時間的および空間的な位相をそろえることが重要だと考えられている。まだ電子励起のコヒーレンスは観測されていないが、フォノンやドメイン壁運動のコヒーレンスは観測されていて、その状況が相転移によることがわかってきた。本稿ではコヒーレント振動の起源を中心に紹介し、さらに光照射直後の過渡的

な電子状態が熱平衡で実現される電子状態とどう違うのかを議論する。邦文の解説として、ヨウ素架橋複核白金錯体の電荷密度波相と電荷分極相の間の光誘起相転移^{17,18)}に関するもの¹⁹⁾、交互積層型電荷移動錯体TTF-CAのイオン性相と中性相の間の光誘起相転移が向きによること²⁰⁾に関するもの²¹⁾などがある。

2. 交互積層型電荷移動錯体におけるドメイン壁運動のコヒーレンス

光誘起相転移のダイナミクスが実験からも理論からも最も詳しく調べられているのは交互積層型電荷移動錯体のTTF-CAである。そのドナー分子TTFの最高占有軌道(HOMO: highest occupied molecular orbital)と、アクセプター分子CAの最低非占有軌道(LUMO: lowest unoccupied molecular orbital)をFig. 1に模式的に横線で表す。常温常圧では中性であり、隣りあう軌道の重なりをとりあえず無視すると、HOMOが二重占有されLUMOが空っぽである。温度を下げるか圧力を上げるかして結晶が縮まると、HOMOからLUMOへ電子を1個ずつ移動し、ドナー分子を正にアクセプター分子を負に荷電させてイオン性となったほうが静電的に安定化する。電子伝導の1次元性が強いとき不対電子の様な配列は不安定になって二量化し、その結果生じる電気双極子モーメントが3次元的に整列するために強誘電体となる。つまり温度を下げると中性常誘電体からイオン性強誘電体へ転移する。

Neutral

Fig. 1 Schematic electronic and lattice structures in TTF-CA. "D" denotes a donor molecule, "A" an acceptor molecule, and the arrows indicate electrons with corresponding spins.

異なる波長の光を照射することで、この電子状態を一方から他方へ変換できること、その動的挙動は光の波長にも相転移の向きにもよることなどがわかっている^{13,20)}。ここでは電子伝導性の高い、分子の積層方向に平行に分極した光で、イオン性相から中性相へ転移することを考える。電荷移動励起にはほぼ共鳴させると中性のドナー・アクセプター分子対による中性ドメインができるが、より高エネルギーで励起すると奇数の中性分子から成る荷電ドメインができて寿命が長くなり、相転移効率が上がることがわかっている²⁰⁾。特に電荷移動励起に共鳴したエネルギーの光によるイオン性相から中性相への転移ダイナミクスに焦点をあてる⁷⁾。光照射直後(2 ps以内)には1次元的な中性ドメインが生成され、反射率の振動が観測されている。中性イオン性転移直下の温度を詳しくみると3種類のコヒーレント振動から成っている。ひとつはイオン性相と中性相の体積差に由来する衝撃波なので2種類に注目しよう。

短い時間スケールでは0.6 psの周期で3.5 psの時定数で減衰する振動が観測され、格子振動の光学モードと帰属されている。中性ドメイン生成直後には分子の二量化の名残が過渡的に残っているが、いずれ融解して消滅する。この二量化融解過程で電荷移動量が変調するので光学モードの振動がコヒーレントに生ずるのである。1次元的な中性ドメインはやがて増大し、20 psくらいで準巨視的な中性状態となる。その後85 ps程度の極めて長い周期のコヒーレント振動が観測される。温度を上げるとその強度も上昇することから、この振動が価数不安定性と関連することがわかる。つまりこの振動は中性状態にある分子数が変調して起こっているため、中性イオン性ドメイン境界が巨視的にコヒーレントに運動していることを意味している。

この物質はイオン性強誘電状態を安定化させる電子格子相互作用を持っているので、光学モードのコヒーレント振動が生ずるのは容易に理解でき、1次元モデルの理論計算でも再現される¹⁵⁾。しかし中性イオン性ドメイン境界の巨視的なコヒーレント運動となると、それほど単純でない。少なくとも1次元電子系(鎖)が結合した擬1次元電子系を考える必要がある。中性ドメインの初期形成過程が確率的に起こることを考慮すると、もし鎖間の相互作用が弱ければ中性ドメインは鎖ごとにばらばらの時刻および空間に形成されて、コヒーレンスは期待できない。しかし現実には、鎖間の分子軌道の重なりがほとんどなくても、鎖間のクーロン相互作用がイオン性相においてかなり強い。一度ある鎖で中性ドメインが形成されると、ほぼ同時刻に周辺の鎖の同場所に中性ドメインを形成し、それらが一体となって成長していく様子が理論計算でFig. 2に示すように再現される¹³⁾。いま多くの現象でコヒーレント振動が見つかったが、ほとんどの場合は振動の時間スケールよりもずっと短いパルス幅で強いレーザー光を照射した直後に観測されるものであり、必ずしも系の相互作用や協調性に由来するものではない。しかし、ドメイン境界のコヒーレント運動は、系の持つ協調性がなければ起こり得ないものである。

Fig. 2 Space and time dependence of charge transfer in central two chains after the ionic state is uniformly photoexcited in 10 coupled chains of 100-site electron-lattice models. The degree of charge transfer (so-called ionicity), (a) in the 7th chain and (b) in the 6th chain, is represented by its darkness (dark and light regions correspond to ionic and neutral domains, respectively). The horizontal axis shows time in units of the period ($= 2\pi$) of the bare lattice oscillation in the optical phonon mode. The vertical axis shows spatial position in respective chains.

3. バンド充填率1/4の有機塩における電荷秩序の光誘起融解のコヒーレンス

最近精力的に光誘起相転移ダイナミクスが調べられている物質のひとつに(EDO-TTF)₂PF₆がある。一般にバンド充填率が $3/4$ (正孔描像では $1/4$)の擬1次元有機塩は、低温で電荷秩序相、非磁性相、反強磁性相、超伝導相、金属相を含む多様な電子状態を示し、わずかな圧力変化や組成変化でこれらの間を転移することが知られている。したがって、擬1次元有機塩も協調性を生かした光誘起非平衡ダイナミクスが期待できる物質群である。(EDO-TTF)₂PF₆は常温では金属であり、低温ではEDO-TTF分子の価数が(0110)と並び、それに伴って大きな分子変形やアニオン移動を生じる絶縁体である。EDO-TTFの分子軌道に正孔が分布の様子を、分子変形による(正孔が感じる)ポテンシャルとともにFig. 3に概念的に示す。価数が2にならずにほぼ1と0になる

(a) (0110) BCDW

(b) (1010) excitation

(c) (0200) excitation

Fig. 3 Schematic electron-lattice states in (EDO-TTF)₂PF₆. (a) Bond-charge-density-wave (0110) ground state, (b) photoexcited (1010) state, and (c) photoexcited (0200) state. The circles show charge densities. The lines represent potentials due to molecular deformations.

ことは、同一分子軌道内の正孔間の(オンサイト)クーロン反発が大きいことによる。しかしEDO-TTF分子の変形と並進移動およびアニオン分子の並進移動もかなり大きく、この電荷秩序が電子格子相互作用によって大きく安定化していることがわかる。主な光励起状態として、Fig. 3に示すように(0110)から(1010)への低エネルギー励起状態と、(0110)から(オンサイト反発を伴う)(0200)への高エネルギー励起状態がある。

この(0110)基底状態から(0200)への電荷移動励起にはほぼ共鳴させて光を照射すると、絶縁体金属転移に伴う超高速でとても大きな反射率変化が広い温度域で起こることが知られている⁵⁾。これに伴い(0110)から(0200)への電荷移動励起帯が劇的に弱くなり、低エネルギーに弱くて広い吸収帯が光照射直後1.5 psには現れる。つまり、桁違いな伝導度上昇に伴う電荷秩序の融解が、0.12 psパルス照射後1.5 psには完了していることになる。この反射率変化には、プローブ光のエネルギーにあまり依らない0.5 psの周期で大振幅の振動が現れる。反射率の時間プロファイルから見積もられる振動周期の温度依存性がラマン活性な振動モードの温度依存性と一致している。この振動モードは金属相でもラマン活性である。これらのことから、時間領域で観測される振動がラマン活性モードのコヒーレント・フォノンの振動に起因することが確かめられた。

最近広いエネルギー域で反射率の時間変化が測定されて、理論計算との詳しい比較が可能になった²²⁾。1次元の電子格子模型により(0110)の電荷秩序パターンとその振幅、および光学伝導度スペクトルを再現することで、トランスファー積分、オンサイト反発と最近接サイト間反発の差、トランスファー積分変調型の電子格子結合強度、軌道エネルギー変調型の電子格子結合強度の和が求められる¹⁰⁾。しかしオンサイト反発と最近接サイト間反発との比、および軌道エネルギー変調型の電子格子結合におけるEDO-TTF分子の変形由来成分とアニオン分子の

並進由来成分との比は、熱平衡状態の性質を変えないので、熱平衡状態のどの物理量と比べても求めることができない。これらの未定な相互作用の強さ、すなわち最近接サイト間反発 V とアニオン変位を通した電子格子相互作用 γ を変えたときの基底状態相図をFig. 4に示す。 V は隣りあう分子の電荷密度を不釣り合いにしようとし、 γ はアニオンが近づくか遠のくかによって隣りあうEDO-TTF分子の電荷密度をそれぞれ高くまたは低くしようとするので、これらの効果は相反し相境界もほぼ直線となる。 V が大きいときには(1010)が基底状態となる。重要なのは、どちらの相であれ相内では光学伝導度スペクトルがほぼ同じ形をとることである。

この模型の(0110)基底状態から(0200)への電荷移動励起にはほぼ共鳴させて光を照射すると、電荷密度分布の時間変化は相境界からの距離によって大きく異なる。つまり、非平衡ダイナミクスを通して相互作用の違いが大きく現れるのである。相境界から遠いと(0110)の電荷分布が光学モー

ドの格子振動周期で変調しながら弱くなっていく。しかし、相境界に近くて(1010)が準安定なパラメータであれば、Fig. 5に示すように光照射によって(1010)への転移が可能になる。そのときの過渡スペクトルを計算すると、Fig. 4の(1010)状態のスペクトルを低エネルギーに移動したようなものになり、実験で観測される過渡スペクトルの形状に近い²²⁾。つまり光照射直後に電荷密度分布が(0110)から(1010)に変化している可能性がある。もちろん過渡スペクトルは準安定な(1010)平衡状態のスペクトルとは異なり、過渡的な電荷密度分布は準安定状態のそれほど不均化しておらず、光ドープされたキャリアによる低エネルギーの吸収が存在し、フォノンも動的に揺らいでいる。これは高温相で得られるような、電荷密度分布が一様でフォノンが平均値周辺で熱的にのみ揺らいでいる金属状態とは大きく異なっている。このときキャリアはフォノンと結合しているという意味ではポーラロンであるが、熱平衡でフォノンと自己無撞着になっている通常のポーラロンとは大きく異

Fig. 4 Phase diagram spanned by nearest-neighbor repulsion V and electron-anionic-displacement coupling γ , for model parameters reproducing charge disproportionation and optical conductivity spectrum in $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$. BCDW denotes the bond-charge-density-wave (0110) ground state, and $4k_F$ CDW-SP the $4k_F$ charge-density-wave (1010) spin-Peierls ground state. Optical conductivity spectra are shown at four points in the phase diagram.

Fig. 5 Time dependence of charge densities after the exact many-electron wave function of a 12-site electron-lattice model is photoexcited from (0110) to (0200) states. The charge distribution is changed from (0110) to (1010) around $t = 700$ and modulated with the period of the lattice oscillation in the optical phonon mode.

なった状態にある。

ここでコヒーレント振動に注目してみよう。実験では電荷移動励起に近いエネルギーのポンプ光を照射している。過渡スペクトルに現れる振動の様子はプローブ光のエネルギーに依存して大きく変わる。その挙動は必ずしも単純ではないが、大雑把に言うと、過渡スペクトルのピークよりも低いエネルギー域では最初の大きな変化の後の挙動はインコヒーレントである。このピークより高いエネルギー域では反射率のコヒーレント振動が観測されている。さらに高いエネルギー域で再びインコヒーレントになっているが、これは分子内励起が重なるためと考えられる。というのは、それぞれの分子では分子内振動がほかの分子とはほぼ独立して起こっているために、分子内の電子励起も位相がずれやすいと考えられるからである。しかし過渡スペクトルのピーク付近は分子間の電荷移動に直接関与するので、本質的な違いである。このような、観測するエネルギーによって異なる過渡スペクトルの挙動は、上述の模型を使った理論計算でもFig. 6のように再現される。

ではなぜこのように大きな違いが観測するエネルギーに依存して現れるのだろうか。これはそれぞれのエネルギーに対応する電荷移動の挙動とフォノンの役割を考えれば理解できる。低エネルギーで観ているのは、電子の非局在化した運動である。これは時間的にも空間的にも広がった運動に対応するので、異なる分子の振動や異なるタイミングでの振動に左右されやすい。つまり、非局在化した電子にとってフォノンは散乱体である。振動のコヒーレンスは失われやすい。これとは対照的に、高エネルギーで観ているのは、局所的な電荷移動で、時間的にも空間的にも短く限られた運動に対応する。局所的な電荷移動を支配するのはその瞬間での電荷密度分布と(電子にポテンシャルを与える)フォノン分布である。ポテンシャルはフォノンに電子格子相互作用を掛けて足し合わせたものだから、平均化したフォノンの挙動が電荷移動を支配することになる。その

結果、振動のコヒーレンスは保たれやすい。このような挙動は、Fig. 6に示したように光照射によって電荷分布が大きく変化する状況だけでなく、より一般に現れることが数値計算により分かった。

4. まとめ

光誘起相転移を含めた多くの光誘起ダイナミクスにコヒーレント振動が観測されている。これはポンプ・プローブ分光法を始めとして、多くの時間分解観測手段が格段の進歩を遂げて分解能を高め、フォノン由来の振動を観測できるようになったことが主因であろう。このことは光誘起相転移に象徴されるような相互作用しあって協調性をもつ集団に限らない。たとえば孤立した分子が多数あって、分子振動よりもずっと短い強いパルス光を照射すると、一斉に分子変形する様子がコヒーレント振動として観測されるのは想像に難くない。光誘起相転移に特有なのは、巨視的な物性変化を可能にするような相互作用が本質的な系でのコヒーレント振動である。したがって、そのような協調性を直接反映させた動的挙動が、非線型性の高い非平衡ダイナミクスの本質を探る上で重要である。また、コヒーレント振動をよく理解することが、光誘起相転移やもっと一般に光誘起非線型ダイナミクスを制御する可能性を開くと考えられる。

Fig. 6 Time dependence of transient spectra, (a) on low-energy side and (b) on high-energy side of main peak, after photoexcitation from (1010) to (0200). The oscillating structure is clearly seen in (b) only.

本稿では数ある光誘起相転移のうち、擬1次元電子系としてとらえられる分子性導体において電荷移動と格子変位を伴うものを取り上げた。それぞれ電子相が電子格子相互作用によって安定化されている系であるという点で類似性がある。しかし、観測されるコヒーレント振動の挙動や機構は異なっている。交互積層型電荷移動錯体においては時間スケールの大きく異なる振動が観測された。つまり、とてもエネルギーの低い中性イオン性ドメイン境界の巨視的な運動に因るものと⁷⁾、格子振動の光学モードに因るものである²⁰⁾。前者は多数の電子とフォノンを含む集団運動なので、とても遅い時間変化を示す。逆に言えば、それだけ長時間かつ広い空間にわたって位相がそろっているので、協調性が典型的に現れている。これは中性常誘電相を光照射して(熱平衡においては低温で実現される)自発的対称性の破れた3次元秩序をもったイオン性強誘電相が生まれることと関係が深いであろう²³⁾。

バンド充填率1/4の有機塩においては反射率変化に振幅の大きい振動が観測され⁵⁾、その周期の温度依存性からフォノンに由来することが明らかだが、観測するエネルギーに依存して振動がコヒーレントに見えたり、インコヒーレントに見えたりする²²⁾。観測している時間スケールの電子の振る舞いと、それを支配するフォノンの役割が異なることが、このような挙動を引き起こしていることがわかった。このように、異なるエネルギー・スケールでコヒーレンスの程度が違うことは、物性制御にも異なる方法があることを示唆している。非局在化した電子の運動をより効率的に起こすことと、局所的な電荷移動をより効率的に起こすことに対しては、必然的に戦略が異なってくるのである。

これまでに観測された、光誘起相転移の非平衡ダイナミクスに現れるコヒーレンスは、相境界の集団運動によるもの、電荷移動を伴うが基本的に格子振動の光学モードによるものが主であった。まだ観測されていないが今後重要な役割を果たすと考えられるコヒーレンスに、電子励起由来で高エネルギーかつ短時間のより直接的なものがある。たとえば、電荷秩序をもつ電子格子系では電荷移動励起が複数あって、それぞれ異なるエネルギーをもっている。その中で特に光誘起融解の効率がよい励起があれば、そのモードを選択的に励起できるという意味においてよい候補とな

るであろう。上述の(EDO-TTF)₂PF₆では必ずしもそうっていない¹⁰⁾。しかし電荷秩序をもつ系は、クーロン相互作用と電子格子相互作用の相対的強さ、次元性などの違う候補物質が多くあるので、相転移ダイナミクスのコヒーレント制御の観点からも有望だと思われる。

参考文献

- 1) K. Nasu, ed.: *Photoinduced Phase Transitions* (World Scientific, New Jersey and Singapore, 2004).
- 2) M. Gonokami and S. Koshihara, ed.: *Special Topics on Photo-Induced Phase Transitions and their Dynamics*, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 011001.
- 3) K. Yonemitsu and K. Nasu: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 011008.
- 4) S. Iwai, M. Ono, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 057401.
- 5) M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, and S. Koshihara: Science **307** (2005) 86.
- 6) S. Iwai, K. Yamamoto, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, H. Nakaya, Y. Kawakami, K. Yakushi, H. Okamoto, H. Mori, and Y. Nishio: Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 097402.
- 7) S. Iwai, S. Tanaka, K. Fujinuma, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 057402.
- 8) H. Okamoto, K. Ikegami, T. Wakabayashi, Y. Ishige, J. Togo, H. Kishida, and H. Matsuzaki: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 037405.
- 9) N. Maeshima and K. Yonemitsu: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2671.
- 10) K. Yonemitsu and N. Maeshima: Phys. Rev. B **76** (2007) 075105.
- 11) Y. Tanaka and K. Yonemitsu: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 053708.
- 12) S. Miyashita and K. Yonemitsu: Phys. Rev. B **75** (2007) 245112.
- 13) K. Yonemitsu: Phys. Rev. B **73** (2006) 155120.
- 14) N. Maeshima and K. Yonemitsu: Phys. Rev. B **74** (2006) 155105.
- 15) K. Yonemitsu: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 2868.
- 16) M. Rini, R. Tobey, N. Dean, J. Itatani, Y. Tomioka, Y. Tokura, R. W. Schoenlein, and A. Cavalleri: Nature **449** (2007) 72.
- 17) H. Matsuzaki, T. Matsuoka, H. Kishida, K. Takizawa, H. Miyasaka, K. Sugiura, M. Yamashita, and H. Okamoto: Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 046401.
- 18) K. Yonemitsu and N. Miyashita: Phys. Rev. B **68** (2003) 075113.
- 19) 米満 賢治: 集積型金属錯体の科学 (化学同人, 2003) p. 251.
- 20) H. Okamoto, Y. Ishige, S. Tanaka, H. Kishida, S. Iwai, and Y. Tokura: Phys. Rev. B **70** (2004) 165202.
- 21) 米満 賢治: 光アライアンス **18** (2007) 29.
- 22) K. Onda, S. Ogihara, K. Yonemitsu, N. Maeshima, T. Ishikawa, Y. Okimoto, X. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, and S. Koshihara: to be published in Phys. Rev. Lett.
- 23) E. Collet, M.-H. Lemée-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, and S. Techert: Science **300** (2003) 612.