

Kapitel 6

Effektive Medien

Maxwell-Garnett, homogenisieren

experimentelle Techniken: Lösungen, Filme, Absorption, Ellipsometrie

Wiederholung “effektives Medium”

Polarisierbarkeit für eine kleine Kugel (Radius a)

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (6.1)$$

mit ϵ der dielektrischen Funktion der Kugel, ϵ_m des umgebenden Mediums.

Tabelle aus dem Buch von Kreibitz mit Resonanzbedingungen: dort ist $\epsilon_1 = \epsilon/\epsilon_m$ die relative dielektrische Funktion. Speziell die Kugel hat eine Resonanz bei $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m$.

Idee des “effektiven Mediums”: einfache Beschreibung, die die Wellenoptik bei genügend großen Wellenlängen richtig wiedergibt. Etwa Dispersionsrelationen und Fresnel’sche Formeln. Und für eine Schicht: Reflexion und Transmission. Typischerweise tritt auch Absorption auf. Also für Größen R , T , A , die mit der Intensität gehen:

$$1 = R + T + A \quad (6.2)$$

Da so ein Medium intrinsisch inhomogen ist (aus einzelnen kleinen Objekten besteht), gibt es auch immer Streuung: ein Teil der Energie eines kohärenten Lichtstrahls wird also in statistisch verteilte Strahlen umgewandelt. Man unterscheidet zwischen Extinktion und Streuung. Die Extinktion fasst Streuung und Absorption zusammen.

Die entsprechenden Wirkungsquerschnitte findet man bei Bohren & Huffman:

$$C_{\text{ext}} = k \operatorname{Im} \alpha = \pi a^2 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right\} \quad (6.3)$$

$$C_{\text{abs}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \pi a^2 \frac{8x^4}{3} \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (6.4)$$

$$x = ka \quad (6.5)$$

Im optischen Spektralbereich schätzt man daraus ab, dass Streuung für Nano-Kugeln mit $a < 20$ nm vernachlässigt werden kann. In diesem Regime können wir also beruhigt von einem effektiven Medium ausgehen, in dem Licht sich “geradlinig” (ohne diffuse Streuung) ausbreitet, wie in der geometrischen Optik.

Wir stellen fest: für Nano-Partikel enthalten diese Ausdrücke den Radius a explizit, aber nicht über ihre spektrale Abhängigkeit. Anders gesagt: die Resonanzen im Spektrum hängen nicht von der Größe der Partikel ab. Das stimmt nicht ganz: für bestimmte Teilchen geht die Größe indirekt in die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega, a)$ ein: *finite size effect* bei Halbleitern, die elektronischen Zustände und die Bandlücke hängen von der Größe ab. Und in metallischen Teilchen ein beliebiger Trick: der Relaxations-Parameter $\gamma = 1/\tau$ im Drude-Modell hängt vom Radius ab.

Effektives Medium: suche ε_{eff} , das die optischen Eigenschaften von Partikeln ($\varepsilon_1(\omega, a)$) beschreibt, die in einer Matrix (ε_0 , meistens reell angenommen) eingebettet sind. Eine wichtige Größe in diesem Zusammenhang ist der Füllfaktor $f = V_{\text{part}}/V_{\text{tot}}$, also der Volumenanteil, der von den Partikeln ausgefüllt wird. Beachte, dass per Definition $0 \leq f \leq 1$.

Newton. Schon Newton hat argumentiert, dass ein arithmetisches Mittel vernünftig ist:

$$\text{Newton :} \quad \varepsilon_{\text{eff}} = f\varepsilon_1 + (1 - f)\varepsilon_0 \quad (6.6)$$

Hier werden also die dielektrischen Funktionen von Partikeln (ε_1) und Matrix (ε_0) nach ihren Volumenanteilen gemittelt. Wir könnten genauso gut die Suszeptilitäten (relativ zum Vakuum mit $\varepsilon = 1$) mitteln und schreiben

$$\text{Newton :} \quad \varepsilon_{\text{eff}} - 1 = f(\varepsilon_1 - 1) + (1 - f)(\varepsilon_0 - 1) \quad (6.7)$$

denn der Term -1 des ‘Referenzmediums’ fällt dabei heraus.

6.1 Clausius–Mossotti und Maxwell-Garnett

Das zentrale Konzept hier ist das des *lokalen Felds*. Wir folgen einer etwas undurchsichtigen Argumentation von Jackson (1975): freilich kann das nicht rigoros durchgeführt werden. Das Ergebnis liefert die dielektrische Funktion ε_{eff} eines Mediums, das aus Teilchen der Polarisierbarkeit α und der Dichte N (Teilchen pro Volumen) besteht

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_0 + \frac{N\alpha\varepsilon_0}{\varepsilon_0 - \frac{1}{3}N\alpha} \quad (6.8)$$

Das Besondere ist der Nenner, der den Unterschied zu einem verdünnten Medium ausmacht. (Diesen Grenzfall würde auch schon Newton’s Gl.(6.7) liefern mit $\varepsilon_1 - 1 =$

$N\alpha$.) Der Term $-\frac{1}{3}N\alpha$ heißt je nach Zusammenhang ‘Lokalfeld-Korrektur’ oder auch ‘Depolarisationsfaktor’.

Für ein einzelnes Partikel gibt die Polarisierbarkeit α das Dipolmoment an, das durch ein elektrisches Feld induziert wird:

$$\mathbf{d} = \alpha \mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{0}) \quad (6.9)$$

Hier ist $\mathbf{0}$ der Ort des Teilchens und $\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{0})$ das ‘lokale Feld’, das an seinem Ort vorliegt. Dieses Feld unterscheidet sich von dem makroskopischen Feld, weil es von den Details der ‘nächsten Nachbarschaft’ abhängt: speziell ist es nicht nur durch ein ‘externes Feld’ gegeben, sondern hängt auch von den Dipolen und Ladungen in der Umgebung ab.

Greifen wir ein Volumen V um das Partikel heraus, können wir das lokale Feld nach dem Ort der Quellen sortieren, die es erzeugen:

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_{\text{out}} + \mathbf{E}_{\text{in}} \quad (6.10)$$

Für \mathbf{E}_{out} liegen die Quellen außerhalb des Volumens, während \mathbf{E}_{in} von den Partikeln in V erzeugt wird.

Jackson argumentiert nun, dass dieses ‘innere Feld’ verschwindet: $\mathbf{E}_{\text{in}} \approx \mathbf{0}$. Dies ist im Wesentlichen ein Symmetrie-Argument, in dem wir folgende Eigenschaften des Mediums benutzen:

- V ist so klein, dass die Dipole dort im Wesentlichen alle gleich ausgerichtet sind – denn diese Polarisation entsteht durch ein externes Feld, das sich nur langsam ändert;
- V ist so groß, dass wir über viele Dipole in der Nachbarschaft summieren müssen. Außerdem ist die Symmetrie des Mediums so, dass sich in dieser Summation die Terme gegenseitig wegheben. Jackson (1975) führt die Rechnung für ein kubisches Gitter durch.
- wir nehmen hier an, dass im Volumen V die Dipole in allen Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Statt zu summieren integrieren wir über eine Kugelschale und finden mit Hilfe der Elektrostatik

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{0}) &= \sum_{\alpha} \frac{3\mathbf{r}_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha} \cdot \mathbf{d}_{\alpha}) - r_{\alpha}^2 \mathbf{d}_{\alpha}}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha}^5} \\ &\approx N \langle \mathbf{d} \rangle \int_V r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \frac{3\cos^2\theta - 1}{4\pi\epsilon_0 r^3} = \mathbf{0} \end{aligned} \quad (6.11)$$

Hier haben wir die Dipole \mathbf{d}_{α} durch einen gemeinsamen Wert $\langle \mathbf{d} \rangle$ ersetzt, der auch die Richtung des Felds angibt. Die Kugelkoordinaten r, θ, ϕ sind bezüglich einer Achse

entlang $\langle \mathbf{d} \rangle$ gewählt, so dass θ den Winkel zwischen Dipolmoment und Beobachtungsrichtung angibt ('gesehen' von dem Partikel bei $\mathbf{0}$). Die entscheidende Beobachtung ist hier, dass das Integral über θ Null ergibt:

$$\int \sin \theta d\theta (3 \cos^2 \theta - 1) = 0 \quad (6.12)$$

weil sich die beiden Terme gegenseitig wegheben.¹

Was bleibt nun übrig für das lokale Feld? ... das von den Quellen erzeugt, die sich außerhalb von V befinden:

$$\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{0}) \approx \mathbf{E}_{\text{out}}(\mathbf{0}) \quad (6.13)$$

Für diese Größe gibt es einen Satz aus der Elektrostatik, der das Volumen-Mittel über das elektrische Feld in V durch zwei Terme ausdrückt: (Jackson, 1975)

$$\frac{1}{V} \int_V d^3r \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\frac{\mathbf{P}_{\text{in}}}{3\varepsilon_0 V} + \mathbf{E}_{\text{out}}(\mathbf{0}) \quad (6.14)$$

Der erste Term ist der Beitrag der Ladungen im Inneren von V : sie tragen mit ihrem Dipolmoment \mathbf{p}_{in} bei (bezogen auf das Zentrum $\mathbf{0}$). Der zweite Term ist gerade das Feld, das von den Ladungen außerhalb erzeugt wird: unter dem Volumen-Mittel erhält man gerade seinen Wert im Zentrum $\mathbf{E}_{\text{out}}(\mathbf{0})$.

Wir stellen nach $\mathbf{E}_{\text{out}}(\mathbf{0})$ um und identifizieren die beiden Terme in natürlicher Weise mit den makroskopischen Feldern:

$$\mathbf{E}_{\text{out}}(\mathbf{0}) = \frac{1}{V} \int_V d^3r \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{P}_{\text{in}}}{3\varepsilon_0 V} = \mathbf{E}_{\text{mac}}(\mathbf{0}) + \frac{\mathbf{P}(\mathbf{0})}{3\varepsilon_0} \quad (6.15)$$

wobei \mathbf{P} das Polarisationsfeld ist. Wir haben für die makroskopischen Felder das Orts-Argument $\mathbf{0}$ eingetragen, aber eigentlich sind diese per Konstruktion konstant über das Volumen V (sie sind 'makroskopisch').

Jetzt sind wir fertig: das Polarisationsfeld liefert die elektrische Suszeptibilität des (effektiven) Mediums aus vielen polarisierbaren Teilchen, relativ zum Gastmedium ε_0 und bezogen auf das makroskopische Feld:

$$\mathbf{P} = (\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0) \mathbf{E}_{\text{mac}} = N\alpha \mathbf{E}_{\text{loc}} \approx N\alpha \left(\mathbf{E}_{\text{mac}} + \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0} \right) \quad (6.16)$$

¹Wesenberg & Mølmer (2004) haben die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(\mathbf{E}_{\text{in}})$ berechnet, wenn die Positionen der Dipole zufällig verteilt sind und nur statistisch homogen. Es stellt sich heraus, dass \mathbf{E}_{in} zwar im Mittel Null ist, wie von Jackson und allen anderen Büchern behauptet. Allerdings ist der Wert mit der größten Wahrscheinlichkeit nicht Null, und die Verteilung relativ breit (die typische Größenordnung ist $Nd/4\pi\varepsilon_0$). Die 'heuristische' Theorie des lokalen Felds funktioniert also möglicherweise nur, weil auf der makroskopischen Skala wieder viele Dipole (mit vielen 'lokalen Feldern') beitragen, deren Fluktuationen sich gegenseitig wegheben.

Man sieht hier, wie die Polarisierung des Mediums das makroskopische Feld verändert: ja nach der Orientierung von \mathbf{P} und \mathbf{E} kann es ‘abgeschirmt’ (verkleinert) oder verstärkt werden. Umgestellt nach \mathbf{P} findet man die Gleichung (6.8) von Clausius & Mossotti:

$$\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0 = \frac{N\alpha}{1 - \frac{1}{3}N\alpha/\varepsilon_0} \quad (6.17)$$

Maxwell-Garnett

Sind unsere ‘kleinen Partikel’ Kugeln mit der dielektrischen Funktion ε_1 , dann ist deren Polarisierbarkeit schon vor ein paar Wochen ausgerechnet worden [Gl.(2.20)]:

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 a^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0} \quad (6.18)$$

wobei a der Radius der Kugel ist. Erinnerung: die Polarisierbarkeit skaliert mit dem Volumen des Objekts. Die Formel (6.17) kann in folgender Weise umgestellt werden (nach $N\alpha$ auflösen):

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_0} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0} = N \underbrace{\frac{4\pi a^3}{3}}_f \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0} = f \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0} \quad (6.19)$$

wo wir den Füllfaktor f wiedererkannt haben.

Diese Formulierung kann man lesen als eine gewichtete Mittelung von Kugel-Polarisierbarkeiten:

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_0} = f \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0} + (1 - f) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_0}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon_0} \quad (6.20)$$

wobei der zweite Term natürlich Null ist.

6.2 Längliche Partikel

G. Mie (1908) aus Greifswald betrachtete kugelförmige Teilchen und konnte eine Lösung für alle Wellenlängen λ finden. Für Gold-Teilchen in Wasser, deren Durchmesser vergleichbar mit der Wellenlänge ist, findet man dann ein Absorptions-Spektrum, das von der Teilchengröße abhängt.

R. Gans (1912) aus Straßburg hat den Fall von ellipsoidalen Teilchen gelöst, allerdings nur im Grenzfall großer Wellenlängen (nano-Teilchen). Die Spektren sind relativ stark von der Exzentrizität der Teilchen abhängig – aus den Beobachtungen kann man schließen, dass die Goldteilchen ‘relativ rund’ sind. Allerdings liefert die Rechnung von Gans eine Vorhersage für die Polarisierung des gestreuten Lichts, die mit dem Experiment übereinstimmt und die Mie mit kugelförmigen Teilchen nicht erklären konnte.

Aus der Elektrostatik für einen elliptischen Körper: Nehmen wir an, er ist länglich entlang der z -Achse, die auch (Dreh)Symmetrie-Achse ist. Dann ist das Dipolmoment für ein 'longitudinales Feld' gegeben durch

$$d_z = \alpha_z E_z = v \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)\varepsilon_0}{\varepsilon_0 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)L_z} E_z \quad (6.21)$$

wobei v das Volumen des Teilchens ist und L_z der sogenannte *Depolarisationsfaktor*:

$$L_z = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left(\log \frac{1 + e}{1 - e} - 2e \right) \quad (6.22)$$

mit der Exzentrizität e . Wie in der Himmelsmechanik: große Halbachse a , kleine Halbachse b und $e = \sqrt{a^2 - b^2}/a$.

Liegt das äußere Feld senkrecht zur Achse, dann ist das Dipolmoment $d_\perp = \alpha_\perp E_\perp$ durch dieselbe Formel gegeben, allerdings muss man den Depolarisationsfaktor L_\perp benutzen. Der ergibt sich aus der 'Summenregel'

$$2L_\perp + L_z = 1 \quad (6.23)$$

denn die beiden Achsen x und y sind gleichwertig, weil wir Drehsymmetrie vorausgesetzt haben. (Die Summenregel gilt aber allgemein.) Im Limes einer Kugel $e \rightarrow 0$ und $L_z, L_\perp \rightarrow \frac{1}{3}$ (den Logarithmus genügend weit entwickeln). Für ein dünnes Stäbchen, $e \rightarrow 1$ und $L_z \rightarrow 0, L_\perp \rightarrow \frac{1}{2}$.

Die Absorptions-Spektren ($\text{Im } \alpha(\omega)$, für eine verdünnte Lösung) sind unten für ein Drude-Metall aufgetragen: man sieht, wie für ein längliches Partikel (Exzentrizität $e = 0.6$) die Resonanz aufspaltet. Die Plasmon-Schwingung entlang der langen Achse ('longitudinal') hat eine geringere Frequenz (rotverschoben), weil die Ladungen an den beiden Enden des Partikels kleiner sind. Senkrecht dazu verschiebt sich das Plasmon ins Blaue und erreicht für ein Stäbchen die Resonanzbedingung $\varepsilon_1 + \varepsilon_0 = 0$ für eine Oberfläche. Die beiden Resonanzen kann man bestimmen über die Polstelle der Polarisierbarkeit. Mit einem verlustfreien Drude-Modell für $\varepsilon_1(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ ergibt sich

$$\omega_z = \omega_p \dots \quad (6.24)$$

Liegen die Teilchen in einer Lösung vor, wie bei G. Mie und R. Gans, dann müssen wir für die Absorption über die Orientierung der Teilchen mitteln. R. Gans argumentiert (und eine detailliertere Rechnung zeigt das auch), dass im Mittel $\frac{1}{3}$ der Teilchen entlang der Polarisation des Lichtfelds (ist weiter als linear polarisiert angenommen) orientiert sind und $\frac{2}{3}$ senkrecht dazu. Die gemittelte Polarisierbarkeit ist also

$$\bar{\alpha}(\omega) = \frac{1}{3}\alpha_z(\omega) + \frac{2}{3}\alpha_\perp(\omega) \quad (6.25)$$

und zeigt im Spektrum zwei Resonanzen mit unterschiedlichen Gewichten.

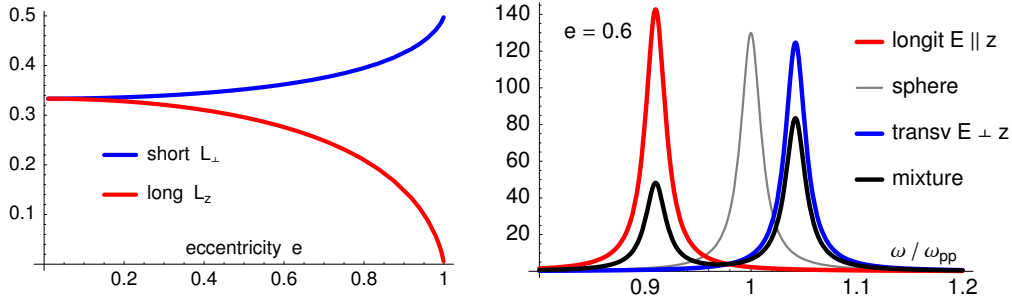


Abbildung 0.1: (links) Depolarisationsfaktoren L_z und L_{\perp} für elliptische Partikel. (rechts) Absorptionsspektren ($\text{Im } \alpha(\omega)$ normiert auf das Teilchen-Volumen v) für ein Drude-Metall und Exzentrizität $e = 0.6$ (Achsenverhältnis $a/b = 1.25$). Die Umgebung ist Vakuum $\epsilon_0 = 1$. Die Drude-Parameter sind $\omega_p \tau = 75$ und $\omega_{pp} = \omega_p / \sqrt{3}$.

6.3 Bruggeman

Hier wird das effektive Medium ϵ_{eff} so eingeführt, als ob die beiden Komponenten ϵ_1 und ϵ_0 als (runde) Fremdkörper in einer Matrix ϵ_{eff} auftreten (Bruggeman, 1935; Brouers, 1986). Diese Matrix wird so gewählt, dass die Polarisierbarkeit zu Null gemittelt wird – dann tritt keine weitere Streuung auf, und das Medium erscheint homogen:

$$f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{\text{eff}}} + (1 - f) \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_0 + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0 \quad (6.26)$$

Diese Gleichung kann man nach ϵ_{eff} auflösen und erhält zwei Lösungen (quadratische Gleichung). Ich würde die Lösung wählen, die für $f \rightarrow 0$ in ein homogenes Medium $\epsilon_{\text{eff}} \rightarrow \epsilon_0$ übergeht und außerdem einen positiven Imaginärteil enthält. Brouers (1986) liefert eine Diskussion mit anisotropen Partikeln.

Die Bruggeman-Theorie liefert für kleine Füllfaktoren (verdünnte Lösungen) dasselbe wie Maxwell-Garnett, allerdings gibt es Unterschiede in der Stärke der Absorption. In dichten Lösungen ist die Form der Absorption eine deutlich andere, vor allem wenn man Mischungen von metallischen Teilchen in Wasser betrachtet. Dies mag damit zusammenhängen, dass die Bruggeman-Theorie auch versucht, den Übergang zu einem elektrischen Leiter abzubilden, wenn die Teilchen sich immer dichter anordnen. Dieses Phänomen nennt man Perkolation.

Die Absorption (Imaginärteil des Brechungsindex) für verdünnte und dichte Lösungen eines Drude-Metalls in Wasser sind in der Abbildung aufgetragen. Die Absorption wurde auf den Füllfaktor f normiert, deswegen ‘Absorption pro Konzentration’. Man sieht, wie für $f = 10^{-4}$ Maxwell-Garnett und Bruggeman bis auf die Höhe des Peaks übereinstimmen, während eine dichte Lösung ($f = 0.01$) deutliche Unterschiede aufweist. Beachte, dass der Peak wegen des umgebenden Mediums Wasser deutlich von der Position $\omega_{pp}(\text{vac}) = \omega_p / \sqrt{3}$ im Vakuum verschoben ist.

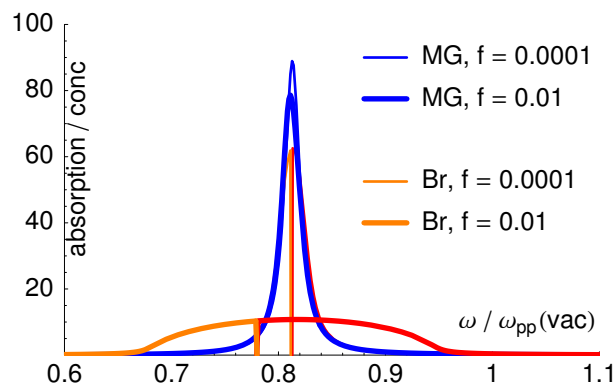


Abbildung 0.2: Absorptionsspektren ($\omega \operatorname{Im} n(\omega)$) normiert auf den Füllfaktor f für eine Lösung von metallischen Teilchen in Wasser (Index $n = 1.33$). Blau: Maxwell-Garnett, orange/rot: Bruggeman. Die Drude-Parameter sind $\omega_p \tau = 100$ und $\omega_{pp}(\text{vac}) = \omega_p / \sqrt{3}$.

Da für Wasser der Index $n \approx 1.33$ ist, finden wir im Drude-Modell ohne Verluste $\omega_{pp}(\text{H}_2\text{O}) = \omega_p / \sqrt{1 + 2n^2} \approx 0.81 \omega_{pp}(\text{vac})$.

Es gibt noch weitere Formeln für effektive Medien auf dem ‘Markt’. Astrophysiker, die sich mit Staub beschäftigen, benötigen diese. Ein Beispiel ist auf dem web site http://www.mpia.de/homes/henning/Dust_opacities/Opacities/Ralf/Eff/rules.html zu finden.

Literaturverzeichnis

- F. Brouers (1986). Percolation threshold and conductivity in metal-insulator composite mean-field theories, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **19** (36), 7183–93.
- D. A. G. Bruggeman (1935). Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, *Ann. Phys. (Leipzig)* **416** (7), 636–64. Former citation: *Ann. Phys. (Leipzig)* **24**(7), 636–64 (1935).
- R. Gans (1912). Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen, *Ann. Phys. (Leipzig)* **342** (5), 881–900.
- J. D. Jackson (1975). *Classical Electrodynamics*. Wiley & Sons, New York, second edition.
- G. Mie (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys. (Leipzig)* **330** (3), 377–445. Former citation: *Ann. Phys. (Leipzig)* IV **25**(3), 377—445.

J. H. Wesenberg & K. Mølmer (2004). Field Inside a Random Distribution of Parallel Dipoles, *Phys. Rev. Lett.* **93** (14), 143903.