

# ВИХРЕВОЕ ДВИЖЕНИЕ В СУСПЕНЗИИ АКТИВНЫХ БРОУНОВСКИХ ЧАСТИЦ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*Р. В. Сеношенко<sup>a,b\*</sup>, Е. А. Кононов<sup>a</sup>, М. М. Васильев<sup>a,b</sup>, О. Ф. Петров<sup>a</sup>*

*<sup>a</sup> Объединенный институт высоких температур Российской академии наук  
125412, Москва, Россия*

*<sup>b</sup> Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)  
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 10 ноября 2024 г.,  
после переработки 10 декабря 2024 г.  
Принята к публикации 13 декабря 2024 г.

Представлены результаты исследования динамики системы янус-частиц в минеральном масле при воздействии лазерного излучения. Янус-частицы представляли собой монодисперсные сферические пластиковые микрочастицы, частично покрытые медью. При длительной экспозиции в лазерном излучении постоянной интенсивности в системе янус-частиц наблюдалось коллективное активное вихревое движение и его эволюция. Наблюдаемое активное движение возникало в результате поглощения лазерного излучения янус-частицами. Лазерное излучение вызывало нагрев металлического покрытия частиц, в результате чего возникал эффект термофореза.

DOI: 10.31857/S0044451025040133

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение динамики систем активных броуновских частиц вызывает значительный интерес в научном сообществе на протяжении последних десятилетий [1, 2]. Активные броуновские частицы могут поглощать поступающую из окружающей среды энергию, накапливать ее и преобразовывать в собственную кинетическую энергию. Для искусственных броуновских частиц в качестве источника энергии и способа контроля их активного движения могут использоваться воздействие внешних полей [3, 4], поверхностные химические реакции [5, 6] и воздействие излучения [7–9]. В системах активных броуновских частиц возможны коллективные явления, приводящие к изменению динамики в масштабе всей структуры: от перестройки и изменения внутреннего порядка [10–12] до усиления диффузии [13] и возникновения вихревого движения [14, 15]. При этом вихревое движение является одним из вариантов сложноорганизованного движения.

В настоящее время изучение явления вихревого движения в различных живых и искусственных системах вызывает интерес как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения. Экспериментально вихревое движение исследовалось в различных живых бактериальных суспензиях [16], а также в ряде систем искусственных активных броуновских частиц в поверхностно-активных эмульсиях [17]. Теоретически вихреобразование предсказывалось моделями для бактериальных систем [18] и для некоторых видов искусственных суспензий [19], например, в системе химически активируемых янус-частиц [20] при градиенте внешнего воздействия.

Данная работа была сосредоточена на изучении динамики системы активных янус-частиц в минеральном масле при экспозиции в лазерном излучении постоянной интенсивности. При поглощении лазерного излучения металлической частью покрытия янус-частицы возникала термофоретическая сила, которая приводила частицы в движение. В результате наблюдалось коллективное вихревое движение и его развитие в системе частиц. Были проанализированы динамические характеристики наблюдаемого движения частиц, показано, что оно является активным броуновским.

\* E-mail: senoshenko@mail.ru

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема эксперимента для исследования динамики системы активных броуновских частиц в жидких средах представлена на рис. 1. Для наблюдения за частицами использовался стереомикроскоп Olympus SZX16 (Токио, Япония) со встроенной в оптическую систему видеокамерой Olympus SC 180 (Токио, Япония). Во время видеосъемки между объективом микроскопа и предметным стеклом был установлен светофильтр, отсекающий лазерное излучение в поле зрения. В качестве источника излучения был использован твердотельный лазер MGL-U-532 с длиной волны 532 нм. Относительно области наблюдения луч лазера был направлен справа налево (рис. 1). Для подсветки системы янус-частиц использовался проходящий белый свет, создаваемый системой светодиодной подсветки Schott KL 1600 LED (Майнц, Германия).

В качестве объекта исследования использовалась суспензия янус-частиц в минеральном масле (рис. 2). При помощи механической пипетки, погруженной на несколько миллиметров в каплю масла, суспензия помещалась в центр капли среды. Сформированная система частиц в количестве более 1000 была объемной эллипсоидной со средним поперечным размером  $\approx 300$  мкм, центральная часть системы частично находилась вне фокуса оптической системы микроскопа с видеокамерой.

Янус-частицы были получены с использованием методики, подробно описанной в работе [21]. В качестве основы для янус-частиц использовались монодисперсные сферические частицы меламин-формальдегида (МФ) с диаметром 2.05 мкм производства MicroParticles GmbH (Берлин, Германия). На верхнюю половину частиц наносилось медное покрытие толщиной  $\sim 150$  нм (рис. 3). Полученные таким образом частицы при внешнем воздействии могут проявлять динамические свойства, характерные для активных броуновских частиц [22, 23].

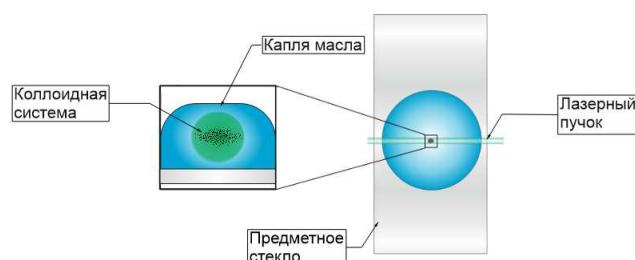


Рис. 1. Схема эксперимента для исследования динамики системы активных броуновских частиц в жидких средах

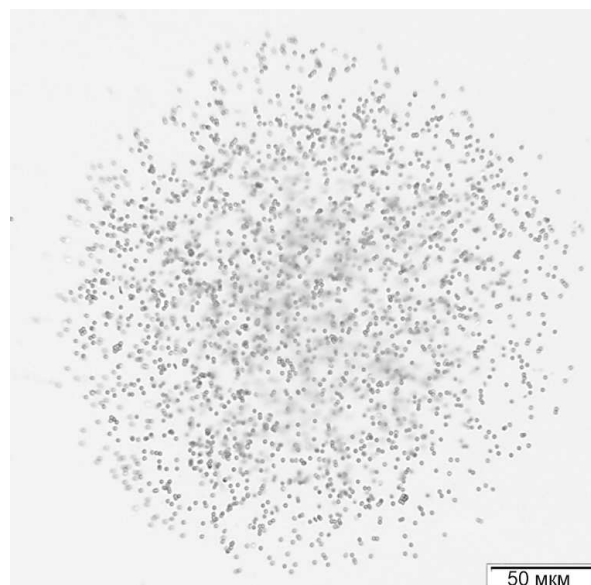


Рис. 2. Изображение исходной неподвижной структуры из янус-частиц в минеральном масле до воздействия лазерного излучения

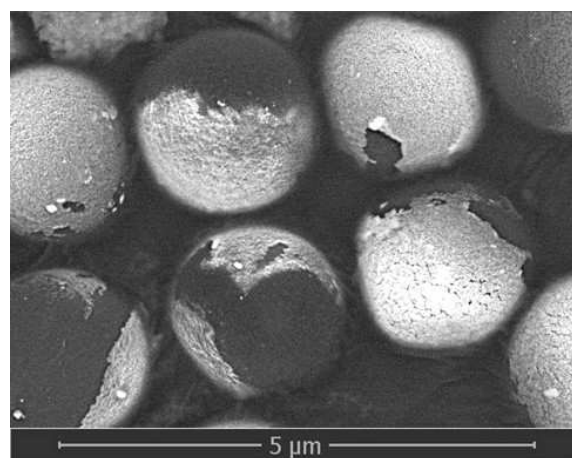


Рис. 3. Изображение янус-частиц на основе монодисперсных сферических частиц меламин-формальдегида с медным покрытием, полученное при помощи СЭМ-микроскопии (NOVA NanoSem 650). Светлые участки на изображении соответствуют меди, темные — меламин-формальдегиду

Для предотвращения агрегации янус-частицы покрывались равномерным слоем неионогенного стабилизатора Tween-80 (Sigma-Aldrich).

В качестве жидкой среды использовалось минеральное вазелиновое масло с молекулярной формулой  $C_{86}H_{142}$ , состоящее из предельных углеводородов и имеющее динамическую вязкость  $0.4$  Па · с.

Преимуществом такой среды являлись ее термическая и химическая стабильность, а также высокая вязкость, препятствующая быстрой седиментации частиц.

В ходе эксперимента была получена видеозапись движения янус-частиц при экспозиции в лазерном пучке постоянной интенсивности  $140 \text{ Вт/см}^2$ . Частота съемки составляла 14.62 кадра в секунду, масштаб  $0.3 \text{ мкм/пиксель}$ , размер области наблюдения составлял  $2448 \times 1840$  пикселей. Полученные видеоданные анализировались с помощью специального программного обеспечения, в результате чего были определены координаты частиц и восстановлены их траектории, на основе которых были рассчитаны скорости для каждой частицы, их кинетические энергии. Также были построены распределения скоростей частиц и зависимости среднеквадратичного смещения от времени.

### 3. ХАРАКТЕР ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Без воздействия лазерного излучения система янус-частиц находилась в неподвижном состоянии. При экспозиции системы янус-частиц в пучке лазерного излучения интенсивностью  $140 \text{ Вт/см}^2$  наблюдалось вихреобразное коллективное движение частиц и его эволюция. В верифицирующих экспери-

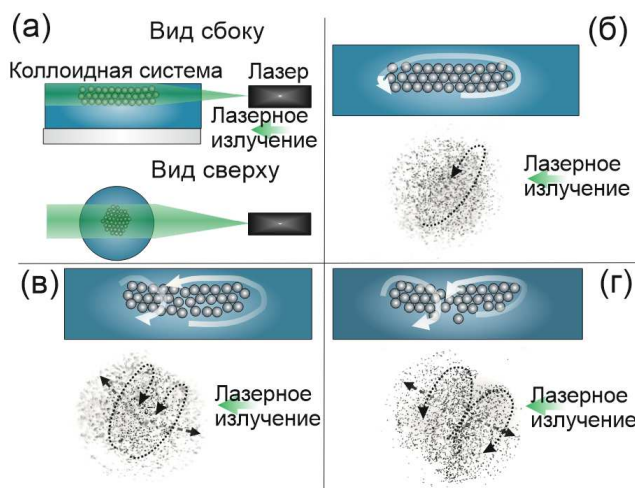


Рис. 4. Эволюция коллективного вихревого движения в суспензии янус-частиц при экспозиции в лазерном пучке. Белыми стрелками обозначено направление движения, а черными — направление вращения. а — Общий вид системы, где вид сбоку соответствует вертикальному сечению, а вид сверху — области наблюдения видеокамеры, б — один вихрь, в — переходный режим, г — два вихря

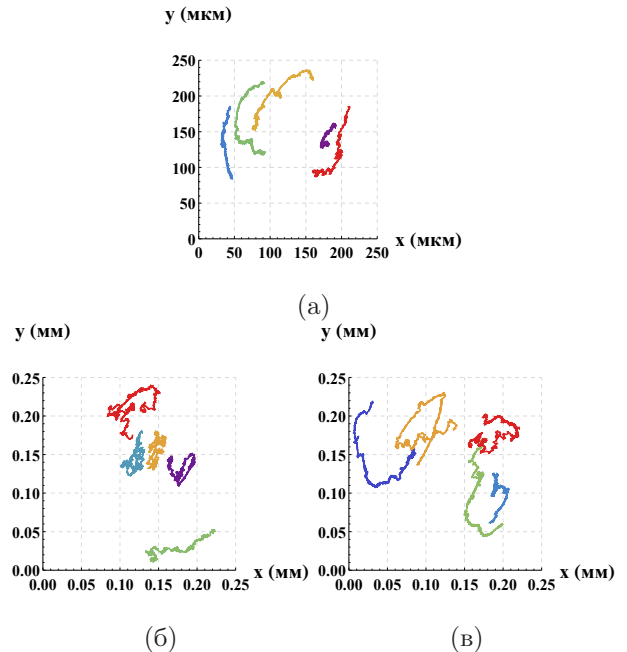


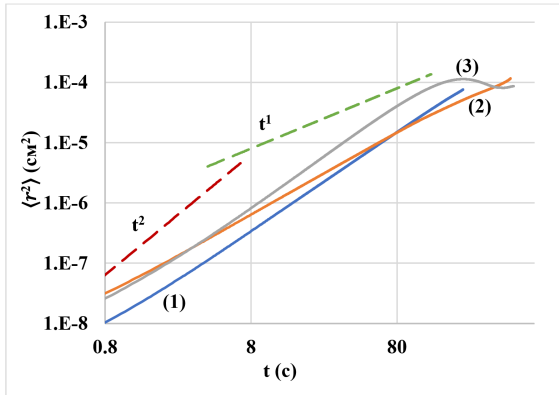
Рис. 5. Характерные траектории частиц за  $t = 180 \text{ с}$ : а — один вихрь, б — переходный режим, вторая часть, в — два вихря

ментах воздействие лазерного излучения той же интенсивности на исходные МФ частицы без покрытия не вызывало движения.

В первые 230 с экспозиции янус-частицы во всей системе осуществляли движение в одном вихре (рис. 4 б), не выходя из системы. В последующие 310 с частицы продолжали движение в одном вихре, но при этом наблюдалось уменьшение размера системы в центральной части и появление двух выраженных ансамблей частиц по нормали к линии сужения системы (рис. 4 в). В последние 186 с система перекручивается по линии сужения и в ней формируются два противонаправленных вихря (рис. 4 г). В случаях рис. 4 б, в направление вращения показано для целой структуры, а в случае рис. 4 г — для двух отдельных вихрей.

Для анализа характера движения частиц были построены траектории для каждого этапа эволюции коллективного вихревого движения, представленные на рис. 5 а-в.

По траекториям на рис. 5 а, б наблюдаемое движение большинства частиц можно охарактеризовать как вихревое движение с одним направлением вращения. Тогда как на траекториях на рис. 5 в характер движения изменяется на сложное вихревое, происходит разделение структуры на две разнонаправленно вращающиеся части.



**Рис. 6.** Графики зависимостей среднеквадратичного смещения  $\langle r^2 \rangle$ , усредненные для всех частиц. 1 — Один вихрь, синяя линия; 2 — переходный режим, оранжевая линия; 3 — два вихря, серая линия. Для сравнения приведены зависимости  $\langle r^2 \rangle \sim t^2$  — красная штриховая линия и  $\langle r^2 \rangle \sim t^1$  — зеленая штриховая линия

Были построены зависимости среднеквадратичного смещения янус-частиц от времени для каждого этапа развития коллективного вихревого движения (рис. 6). Согласно [25], по тангенсу угла наклона кривых среднеквадратичного смещения можно охарактеризовать режим движения частиц. Вид зависимостей  $\langle r^2 \rangle$  для каждого этапа меняется. Для этапа с одним вихрем (рис. 6, кривая 1) наклон кривой MSD соответствует  $\langle r^2 \rangle \sim t^1 \div t^2$ , так называемому кроссоверу (плавному переходу) между баллистическим ( $\langle r^2 \rangle \sim t^1$ ) и диффузионным ( $\langle r^2 \rangle \sim t^2$ ) [26], при этом диффузионный режим движения не наблюдался. Для второго этапа (рис. 6, кривая 2) наклон кривой также соответствует кроссоверу, но на длительных временах ( $>80$  с) наблюдается выход на диффузию. Для третьего этапа с двумя вихрями в системе янус-частиц (рис. 6, кривая 3) зависимость  $\langle r^2 \rangle$  на коротких временах также соответствует кроссоверу, но на длительных временах зависимость  $\langle r^2 \rangle \sim \text{const}$ , что соответствует движению частиц в пределах гидродинамической ловушки.

Движение классической броуновской частицы можно охарактеризовать коэффициентом термической диффузии, полученным из формулы Эйнштейна [27]:

$$D_T = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (1)$$

где  $k_B$  — константа Больцмана,  $T$  — температура среды,  $\eta$  — динамическая вязкость среды,  $R$  — гидродинамический радиус частицы. Для исследу-

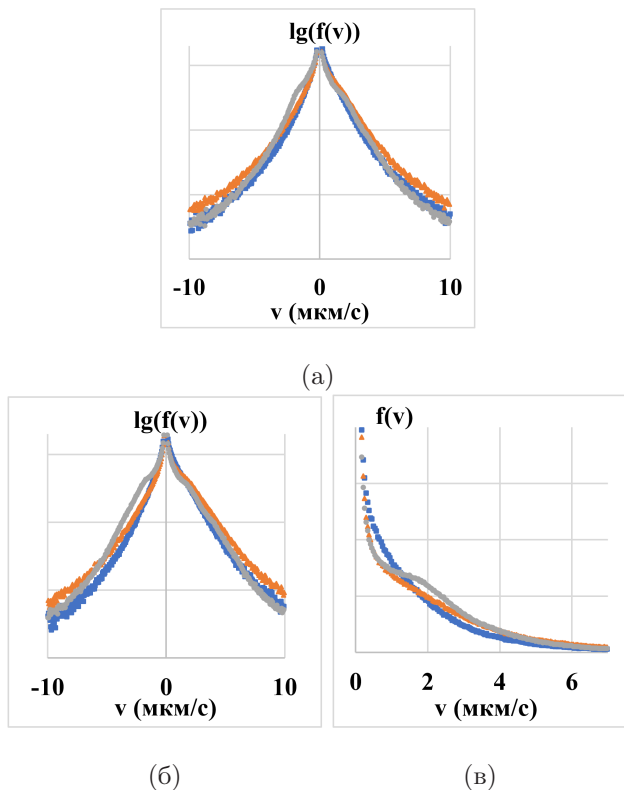
емой системы  $T = 293$  К,  $\eta = 0.4$  Па · с, что дает  $D_T = 5.4 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с.

В то же время, по экспериментально полученным зависимостям MSD можно определить коэффициент диффузии частиц из соотношения  $\text{MSD} = 4Dt$ . Таким образом, для промежуточного этапа (рис. 6, кривая 2) значение коэффициента диффузии составило  $D_2 = 6.1 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, для этапа с формированием двух вихрей (рис. 6, кривая 3)  $D_3 = 1.5 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. Экспериментально полученные значения коэффициентов диффузии янус-частиц для различных этапов развития вихревого движения превышают коэффициент диффузии для такой же пассивной броуновской частицы на несколько порядков. Для сравнения, в работе [28] для суспензий с живыми бактериями коэффициент диффузии составил  $2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, а в работе [23] для искусственных янус-частиц коэффициент диффузии составил  $3.8 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с.

Были определены средние скорости янус-частиц для каждого этапа развития коллективного вихревого движения: при начальном вихревом движении скорость составила 1.4 мкм/с со стандартным отклонением 2.9 мкм/с, для второго этапа 2.3 мкм/с и 5.6 мкм/с соответственно, а для сложного вихревого движения 2.0 мкм/с и 4.8 мкм/с. В [24] авторами предполагается, что при переходе к сложному коллективному движению скорость активных микророботов в суспензии будет около десятков мкм/с в воде, для более вязких сред значения становятся близки к полученным. Также для сравнения, янус-частицы в водной среде в работе [23] имели скорость на порядок выше ( $\sim 10$  мкм/с).

Для каждого анализируемого этапа также приведено распределение скоростей частиц по обеим осям движения (рис. 7 а-в). Распределения скоростей по осям  $x$  и  $y$  (рис. 7 а, б) отличаются от стандартного распределения Гаусса. Видно, что для первых двух этапов эволюции коллективного вихревого движения янус-частиц (синяя и оранжевая линии, рис. 7 а, б) наблюдается смещение в положительную область, что может объясняться особенностью сформировавшегося вихря. В то же время при последнем этапе динамические характеристики частиц в обоих вихрях совпадали.

Была определена средняя кинетическая энергия движения частиц по формуле  $E_k = 0.5m\langle v \rangle^2$ . Значение для первого этапа движения составило  $E_{k1} = 5.6 \cdot 10^{-7}$  эВ, для второго и третьего соответственно  $E_{k2} = 2 \cdot 10^{-6}$  эВ и  $E_{k3} = 1.4 \cdot 10^{-6}$  эВ. Заметно изменение кинетической энергии в системе по мере эволюции коллективного вихревого дви-



**Рис. 7.** Распределения скоростей для всех частиц в системе. *а* — Движение по оси  $x$  вдоль направления лазерного луча. *б* — Движение по оси  $y$  перпендикулярно направлению лазерного луча. *в* — Функция распределения скоростей в плоскости наблюдения. Синим обозначены скорости для начального одного вихря, оранжевым — для движения при переходном режиме, серым — для двух вихрей

жения янус-частиц. Стоит отметить, что используемые значения скоростей могут быть значительно занижены, так как для достоверного измерения скорости частицы в вязкой жидкой среде требуется временное разрешение  $\sim 10$  нс и пространственное  $\sim 0.1$  нм [29], что не было доступно для диагностики в эксперименте. Можно использовать оценку, предложенную в работе [9], и получить эффективное значение кинетической энергии  $k_B T_3$  для вихревого движения из соотношения  $D_3/D_T = k_B T_3/k_B T$  около 702 эВ, что превышает энергию пассивного теплового движения  $k_B T \approx 0.025$  эВ на 4 порядка.

Описать характер движения активной броуновской частицы можно с помощью критерия Пекле, отражающим соотношение направленного активно броуновского движения к случайному:

$$Pe = \frac{2Lv}{D_T}, \quad (2)$$

где  $L = 2.05$   $\mu\text{m}$  — линейный размер частицы,  $v \approx 2$   $\mu\text{m/s}$  — средняя скорость частицы за все время наблюдения, откуда  $Pe = 1.5 \cdot 10^4$ , тогда как для активного броуновского движения характерно  $Pe > 1$ .

#### 4. МЕХАНИЗМ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ (ТЕРМОФОРЕЗ)

Для объяснения наблюдаемого эффекта активного движения янус-частиц при экспозиции в лазерном пучке можно предположить, что на их поверхности мог возникнуть локальный температурный градиент, связанный с неравномерным нагревом частицы в результате поглощения лазерного излучения металлическим покрытием. В результате мог реализовываться эффект термофореза [30], возникла термофоретическая сила, приводящая в активное движение янус-частицы.

Оценим разницу температуры на границе раздела «поверхность частицы–среда». Поглощенная частицей мощность лазерного излучения составляет  $Q_{\text{abs}} = \omega \sigma_{\text{abs}} I$ , где  $\omega = 0.49$  — коэффициент поглощения материала для данной волны излучения, соразмерной с длиной волны,  $\sigma_{\text{abs}} = 0.5\pi R^2 = 1.6 \cdot 10^{-12}$  — сечение поглощения,  $I = 140$   $\text{Вт/см}^2$  — интенсивность воздействующего лазера. Для исследуемой частицы поглощенная мощность составит  $Q_{\text{abs}} = 1.1 \cdot 10^{-6}$   $\text{Вт}$ .

По закону Фурье тепло, передаваемое частицей среде за 1 с, можно оценить как

$$Q = -\lambda S \nabla T, \quad (3)$$

где  $\lambda$  — теплопроводность (0.12  $\text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$  для вазелинового масла),  $S = 6.3 \cdot 10^{-12}$   $\text{м}^2$  — площадь теплоотдачи для частицы,  $\nabla T$  — градиент температуры. Полагая, что все поглощенное частицей тепло передается окружающей среде, найдем градиент температуры  $\nabla T \approx 1.4 \cdot 10^6$   $\text{К/м}$ . Тогда на масштабе, характерном для одиночной частицы, изменение температуры составит  $\Delta T_0 \approx 2.8$   $\text{К}$ .

Оценим нагрев окружающей янус-частицы среды при отводе тепла от частиц. Поглощаемую частицей теплоту можно оценить как  $Q_p = ct\Delta T$ , где  $c$  — теплоемкость,  $m$  — масса частицы, для используемых частиц  $m = 1.7 \cdot 10^{-14}$   $\text{кг}$ . При нормальных условиях плотности меламина-формальдегида и меди составляют  $\rho_{\text{mf}} = 1500$   $\text{кг/м}^3$  и  $\rho_{\text{Cu}} = 8920$   $\text{кг/м}^3$  соответственно, а теплоемкости  $c_{\text{mf}} = 1500$   $\text{Дж/кг} \cdot \text{К}$  и  $c_{\text{Cu}} = 385$   $\text{Дж/кг} \cdot \text{К}$ . Для одиночной янус-частицы

поглощенное тепло составит  $Q_p = 3.8 \cdot 10^{-11}$  Дж, а для 3000 частиц  $Q_{\text{part}} = 1.13 \cdot 10^{-7}$  Дж. Принимая, что все запасенное системой тепло передается среде, рассчитаем разницу температур в столбе жидкости высотой 1.5 мм с сечением, равным сечению структуры (300 мкм), которая требуется для полного отведения теплоты. Для вазелинового масла  $\rho_{\text{vas}} = 0.85$  г/см<sup>3</sup> и  $c_{\text{vas}} = 2130$  Дж/кг · К, а перепад температур  $\Delta T \approx 5.9 \cdot 10^{-4}$  К. Можно утверждать, что возникающей разницы температур недостаточно для возникновения конвективного потока в системе, а наблюдаемое сложное движение частиц обусловлено их активностью и термофоретическим эффектом.

## 5. КРИТЕРИЙ РЕЙНОЛЬДСА

Вихреобразование в жидкофазных системах может быть вызвано турбулентным потоком окружающей частицы среды. В изучаемом случае сохранение порядка скорости частиц соответствует сохранению типа движения и отсутствию турбулентности. Если оценивать критерий Рейнольдса для одиночной частицы  $Re = vR\rho/\eta$ , то при постоянстве физических параметров среды переход к турбулентному режиму движения должен сопровождаться возрастанием скорости на несколько порядков. Для всех режимов движения оценен критерий  $Re \sim 10^{-9}$ , не меняющий порядок величины и соответствующий отсутствию турбулентности в системе.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты экспериментального изучения динамики системы янус-частиц в минеральном масле при воздействии лазерного излучения. Были использованы предварительно стабилизированные поверхностно-активным веществом янус-частицы на основе монодисперсных пластиковых сферических микрочастиц, частично покрытых медью.

Наблюдалось возникновение и эволюция коллективного вихревого движения в суспензии янус-частиц при экспозиции в лазерном пучке постоянной интенсивности 140 Вт/см<sup>2</sup>. Наблюдаемое разделение одного вихря на два разнонаправленных вихря может быть вызвано анизотропией динамических характеристик частиц в разных частях системы.

Экспериментально полученные значения коэффициента диффузии янус-частиц на 4 порядка пре-

вышают коэффициент диффузии пассивной частицы. Показано, что наблюдаемое движение янус-частиц соответствует активному броуновскому, при этом число Пекле составило  $1.5 \cdot 10^4$ .

Активное движение частиц обусловлено эффектом термофореза благодаря поглощающему медному покрытию. Оцененная разница температуры на границе раздела «поверхность частицы–среда» составила 2.8 К. Показано, что нагрев среды при отводе тепла от частиц не вызывает конвективного потока, а наблюдаемое сложное движение частиц обусловлено их активностью.

**Финансирование.** Работа выполнена в Объединенном институте высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН) при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-12-00372).

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Fodor, C. Nardini, M. E. Cates et al., *Phys. Rev. Lett.* **117** (2016).
2. W. Wang, W. Duan, S. Ahmed et al., *Acc. Chem. Res.* **48** (2015).
3. M. V. Sapozhnikov, Y. V. Tolmachev, I. S. Aranson et al., *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003).
4. J. Luis-Hita, J. J. Sáenz, and M. I. Marqués, *ACS Photonics* **9** (2022).
5. K. K. Dey, S. Bhandari, D. Bandyopadhyay et al., *Small* **9**, 333 (2013).
6. A. Sen, M. Ibele, Y. Hong et al., *Faraday Discussions* **143** (2009).
7. D. Feldmann, P. Arya, N. Lomadze et al., *Appl. Phys. Lett.* **115**, 263701 (2019).
8. G. Ragazzon, M. Baroncini, S. Silvi et al., *Nature Nanotech.* **10**, 70 (2015).
9. E. A. Kononov, R. V. Senoshenko, M. M. Vasiliev et al., *Physics of Fluids* **32**, 69 (2024).
10. L. H. Cisneros, J. O. Kessler, S. Ganguly et al., *Phys. Rev. E* **83**, 061907 (2011).
11. S. R. Yeh, M. Seul, and B. Shraiman, *Nature* **386**, 57 (1997).
12. O. F. Petrov, K. B. Statsenko, and M. M. Vasiliev, *Sci Rep* **12**, 8618 (2022).
13. J. Orozco, B. Jurado-Sánchez, G. Wagner et al., *Langmuir* **30**, 5082 (2014).

14. C. Yang, Y. Zeng, S. Xu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 13027 (2023).
15. O. F. Petrov, R. E. Boltnev, and M. M. Vasiliev, *Sci Rep* **12**, 6085 (2022).
16. A. A. Harraq, B. D. Choudhury, and B. Bharti, *Langmuir* **38**, 10, 3001 (2022).
17. B. Kichatov, A. Korshunov, V. Sudakov et al., *Langmuir* **37**, 9892 (2021).
18. J. Dunkel, S. Heidenreich, K. Drescher et al., *Phys. Rev. Lett.* **110** (2013).
19. T. Vicsek, A. Czirók, B. -J. Eshel et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1226–1229 (1995).
20. I. P. Madden, L. Wang, J. Simmchen et al., *Small* **18** (2022).
21. E. A. Kononov, M. M. Vasiliev, E. V. Vasilieva et al., *Nanomaterials* **11**, 2931 (2021).
22. K. Arkar, M. M. Vasiliev, O. F. Petrov et al., *Molecules* **26**, 561 (2021).
23. H. -R. Jiang, N. Yoshinaga, and M. Sano, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 268302 (2010).
24. R. A. Simha, S. Ramaswamy, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 058101 (2002).
25. C. Bechinger, R. D. Leonardo, H. Löwen et al., *Rev. Mod. Phys.* **88**, 045006 (2016).
26. E. A. Lisin, O. S. Vaulina, I. I. Lisina et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 14150–14158 (2022).
27. A. Einstein, *Ann Phys.* **322**, 549 (1905).
28. L. H. Cisneros, R. Cortez, C. Dombrowski et al., *Exp Fluids* **43**, 737 (2007).
29. P. N. Pusey, *Science* **332**, 802 (2011).
30. A. Würger, *Rep. Prog. Phys.* **73** 126601 (2010).
31. C. F. Bohren and D. R. Huffman, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA (1998).