

Eficiência de Extinção em Nanopartículas Metálicas do Tipo *Core-Shell* Isoladas e Acopladas

André F. S. da Cruz, Rafael C. dos Santos, Jefferson S. Costa e Karlo Q. da Costa

Resumo—Nanopartículas metálicas cobertas por fina camada dielétrica (*core-shell*) são comuns em aplicações na óptica. Este trabalho apresenta um estudo teórico do campo elétrico e eficiência de extinção eletromagnética de nanoesferas metálicas *core-shell*, isoladas e acopladas. Para a análise de uma partícula isolada foi utilizada a aproximação quase estática de Rayleigh, onde os resultados são comparados com dados experimentais, e para o caso com duas partículas utilizou-se o software Comsol. Os resultados obtidos mostram o efeito das dimensões da nanopartículas e da camada dielétrica na resposta ressonante.

Palavras-Chave—Nanoesferas, eficiência de extinção, espalhamento eletromagnético, método analítico.

Abstract—Metallic nanoparticles covered by a thin dielectric layer (*core-shell*) are common in optical applications. This work presents a theoretical study of the electric field and electromagnetic extinction efficiency of *core-shell* metallic nanospheres, isolated and coupled. To analyze the isolated nanoparticle it was used the quasi-static approximation of Rayleigh, where the results are compared with experimental data, and the case with two particles was used the software Comsol. The obtained results show the effect of the nanoparticle and *core-shell* dimensions on the resonant response.

Keywords—Nanospheres, extinction efficiency, electromagnetic scattering, analytical method.

I. INTRODUÇÃO

Nanopartículas metálicas têm sido muito investigadas na literatura devido suas potenciais aplicações na óptica, biologia, tratamento de câncer na medicina, química, dispositivos de comunicação e sensoriamento [1]. Diversas técnicas de produção de nanopartículas metálicas (NPM) possibilitam a obtenção de diferentes tamanhos e formas geométricas, desde cilindros a formas triangulares, além de aproximações à forma esférica. A dispersão de tamanho e forma das nanopartículas em uma amostra dificulta a interpretação de medidas de caracterização e identificação, visto que suas propriedades ópticas estão fortemente relacionadas às dimensões das NPM e características intrínsecas do meio onde as mesmas estão incluídas [2].

Recentemente, reações químicas em soluções líquidas tem sido o procedimento mais utilizado na produção de NPM, e deste processo destaca-se a presença do agente surfactante, em geral, um polímero que se liga à superfície da nanopartícula durante a reação química, controlando a taxa de crescimento e proporcionando estabilidade à amostra [2-3]. Este tipo de partícula metálica com uma fina camada dielétrica superficial é chamada de *core-shell*. Para se obter uma resposta mais precisa nos parâmetros de ressonância da partícula, torna-se necessário

considerar o efeito deste *core-shell* nos modelos matemáticos, ou seja, esta fina camada superficial deve ser considerada [4].

Quando uma amostra de material, sólida ou líquida, contém uma dispersão de partículas nanométricas, o meio é definido como colóide [2]. A absorvância é um parâmetro que associa o coeficiente de extinção de um conjunto de nanopartículas às características do colóide, este parâmetro está relacionado ao fenômeno de Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada. Tal fenômeno possui forte aplicação no desenvolvimento de sensores biológicos atuando como indicador na presença de uma molécula específica em sua superfície [5].

O presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento de nanopartículas metálicas de ouro, em meio aquoso, interagindo com um campo uniforme, com o intuito de verificar os efeitos da presença e da ausência de uma camada do tipo surfactante. Comparando partículas esféricas com e sem *core-shell* será possível analisar as mudanças ocorridas na eficiência de extinção e campo elétrico, e paralelamente comparar os resultados de absorvância obtidos analiticamente e com dados experimentais disponíveis em [9]. Para isso foi utilizado o método analítico quase estático de Rayleigh, este é uma aproximação do método de Mie, que considera o raio da esfera da NPM r_1 muito menor que o comprimento de onda do campo incidido, $r_1 \ll \lambda$. Uma segunda análise é apresentada para verificar o acoplamento eletromagnético entre duas NPM do tipo *core-shell*. Para isso foi utilizado o software Comsol Multiphysics 5.2 [13], e por fim foram comparados os campos obtidos entre os métodos analítico e o numérico.

II. MODELAGEM ANALÍTICA

A. Solução Geral do Problema Quase Estático de Rayleigh

O campo eletromagnético de excitação na partícula será aproximado como uniforme, desde que a dimensão da mesma seja muito menor que o comprimento de onda incidente, caracterizando o problema como quase estático. A solução deste problema é bem conhecida na eletrostática, e se resume na solução da equação de Laplace em coordenadas esféricas.

Com o objetivo de verificar a dependência e o efeito da variação da espessura da superfície dielétrica sobre a resposta eletromagnética da nanopartícula, esta camada deve ser considerada na resolução do problema quase-estático. A partícula *core-shell* é caracterizada por uma esfera interna de raio r_1 e camada externa com espessura $b=r_2 - r_1$, sendo a esfera interna constituída de material com constante dielétrica ϵ_1 e camada possuindo constante dielétrica ϵ_2 , imersos em meio com permissividade ϵ_m , isotrópico e homogêneo (Fig.1).

André F. S. da Cruz, Rafael C. dos Santos, Jefferson S. Costa e Karlo Q. da Costa, Laboratório de Eletromagnetismo – LEMAG, Faculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, Tucuruí-PA, Brasil, E-mails: felipe.andacruz@gmail.com, rafael.csantos2@hotmail.com, jefferson91@gmail.com e karlo@ufpa.br. Este trabalho foi parcialmente financiado pelo CNPq.

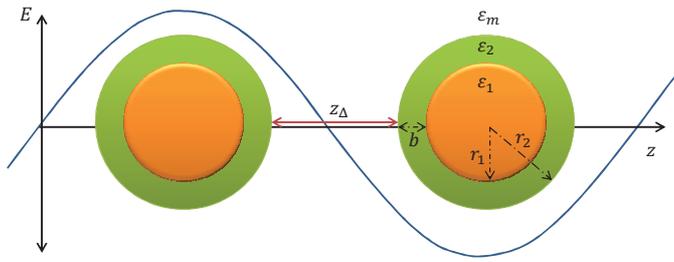


Fig. 1. Partícula Core-Shell na presença de um campo uniforme.

A solução para o problema de valor de contorno pode ser encontrada através das equações de Maxwell e aplicando as condições de fronteira às regiões de interface da nanopartícula, dessa forma, a partir do potencial elétrico e aplicando a operação de gradiente em coordenadas esféricas, obteve-se o seguinte campo elétrico total resultante nas três regiões:

$$\vec{E}(r, \theta, t) = e^{-j\omega t} \begin{cases} \frac{3\epsilon_2}{\zeta} \vec{E}_0 \text{ para } r < r_1 \\ \frac{(2\epsilon_2 + \epsilon_1)}{\zeta} \vec{E}_0 + \frac{[3\hat{a}_r(p_{in} \cdot \hat{a}_r) - p_{in}]}{4\pi\epsilon_2 r^3}, \text{ para } r_1 \leq r < r_2 \\ \vec{E}_0 + \frac{[3\hat{a}_r(p_{out} \cdot \hat{a}_r) - p_{out}]}{4\pi\epsilon_m r^3}, \text{ para } r \geq r_2 \end{cases} \quad (1)$$

sendo $\zeta = \frac{f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 - 2\epsilon_m) + (2\epsilon_2 + \epsilon_1)(\epsilon_2 + 2\epsilon_m)}{3\epsilon_m}$, $f = r_1^3/r_2^3$ a fração do volume total entre as esferas e \hat{a}_r o vetor unitário normal à superfície da esfera.

O campo elétrico total é definido em termos da amplitude do campo uniforme incidente E_0 e dos dois momentos de dipolo que surgem nas interfaces, sendo p_{in} e p_{out} os momentos de dipolo interno e externo, respectivamente.

$$p_{in} = \alpha_{in} E_0 \quad (2)$$

$$p_{out} = \alpha_{out} E_0 \quad (3)$$

onde as polarizabilidades interna e externa são:

$$\alpha_{in} = 4\pi\epsilon_2 r_1^3 \frac{3\epsilon_m(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 - 2\epsilon_m) + (2\epsilon_2 + \epsilon_1)(\epsilon_2 + 2\epsilon_m)} \quad (4)$$

$$\alpha_{out} = 4\pi\epsilon_m r_2^3 \left(\frac{f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 + \epsilon_m) + (2\epsilon_2 + \epsilon_1)(\epsilon_2 - \epsilon_m)}{f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 - 2\epsilon_m) + (2\epsilon_2 + \epsilon_1)(\epsilon_2 + 2\epsilon_m)} \right) \quad (5)$$

B. Eficiência de Extinção

É definida como extinção a atenuação da onda eletromagnética, que atravessa um meio, através do espalhamento e absorção [6]. Para partículas pequenas, a contribuição do espalhamento é mínima, e dessa forma é possível aproximar que a extinção total é proveniente apenas de absorção [2]. Utilizando (5), podemos definir a medida adimensional eficiência de extinção efetiva [4]:

$$Q_{ext} = 4\pi b^3 k \left(\frac{f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 + \epsilon_m) + (2\epsilon_2 + \epsilon_1)(\epsilon_2 - \epsilon_m)}{f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_2 - 2\epsilon_m) + (2\epsilon_2 + \epsilon_1)(\epsilon_2 + 2\epsilon_m)} \right) \quad (6)$$

$$\text{onde } k = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m}$$

C. Permissividade Relativa dos Materiais

O núcleo da nanopartícula é composto por ouro, e sua permissividade complexa é definida através do modelo de Lorentz-Drude, que considera os efeitos de inter-banda e intra-banda [7]. Porém, o reduzido tamanho das nanopartículas limita o percurso médio dos elétrons livres, resultando em um considerável aumento da taxa de espalhamento. Dessa forma, torna-se necessário introduzir uma dependência em relação ao raio da NPM, que represente de uma forma aproximada este fenômeno (Fig.2) [2]. A permissividade do ouro pelo modelo proposto é:

$$\epsilon_{ouro} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_{p1}^2}{\omega^2 + j(\Gamma + B \frac{v_m}{R})\omega} + \frac{\omega_{p2}^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\gamma\omega} \quad (7)$$

onde ϵ_∞ é a permissividade relativa para frequência infinita, ω_{p1} e ω_{p2} são as frequências do plasma, γ e Γ são as frequências de amortecimento, v_m é a velocidade de Fermi, $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$ é a frequência angular para o comprimento de onda específico $\lambda_0 = 450\text{nm}$, R o raio da NPM e B uma constante estabilizadora do modelo definida experimentalmente [2,7].

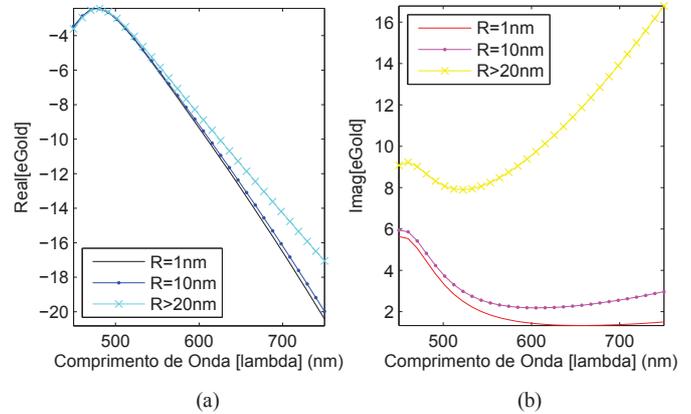


Fig. 2. Permissividade Relativa variando com o raio da NPM: (a) Parte Real, (b) Parte Imaginária.

A camada estabilizadora que recobre as esferas é de sílica, que possui sua permissividade relativa defendida pelo modelo de Sellmeier, este é uma relação empírica entre o índice de refração e o comprimento de onda para um meio transparente particular [8]:

$$\epsilon_{sílica}(\lambda) = 1 + \frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3 \lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad (8)$$

Sendo C_1 , C_2 , C_3 , B_1 , B_2 e B_3 os coeficientes de Sellmeier determinados experimentalmente em [10].

Para os meios onde as partículas estão inseridas, utilizaremos a água com constante dielétrica definida em [11], e o Etanol C_2H_5OH com permissividade também definida pelo modelo de Sellmeier [12]:

$$\epsilon_{Etanol}(\lambda) = 1 + \frac{D_1 \lambda^2}{\lambda^2 - E_1} + \frac{D_2 \lambda^2}{\lambda^2 - E_2} \quad (9)$$

Sendo D_1 , E_1 , E_1 e E_2 os coeficientes de Sellmeier determinados experimentalmente em [10].

Os modelos definidos em (8) e (9) consideram que os meios são não absorventes, possuindo apenas parte real na função dielétrica.

III. MODELAGEM NUMÉRICA

O software COMSOL possui o *RF module* com o subgrupo *Frequency Domain* para estudos eletromagnéticos no domínio da frequência. Foram utilizadas *Scattering boundary conditions*, de primeira ordem, para interfaces superior e inferior da fonte de excitação, a qual foi definida como uma onda linearmente polarizada na direção de $+x$ em um primeiro momento, $+z$ em um segundo momento e condições de contorno periódicas nas interfaces laterais [13]. As partículas foram dispostas de forma paralela campo elétrico incidente.

A malha do sistema foi definida de acordo com a função Physics-controlled mesh, onde o software considera os índices de reflexão dos materiais para obter um modelo de distribuição do campo eletromagnético na estrutura (Fig.3) [13].

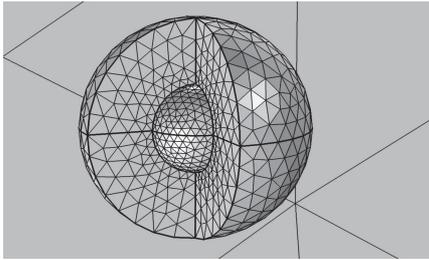


Fig. 3. Discretização da malha.

IV. RESULTADOS

Com o auxílio dos resultados teóricos e experimentais, disponibilizados por [9], foram feitas análises da eficiência de extinção, absorvância e do campo elétrico para uma partícula esférica variando a espessura da casca. O embasamento teórico utilizado foi modelado para uma partícula do tipo core-shell, no entanto, podemos reduzir as equações, de modo a se obter o acervo teórico para apenas uma esfera sem casca, aplicando o limite definido em (10), de maneira que não há perda de generalidade. Os resultados foram coletados na faixa de 450nm a 750nm, e para análise do campo elétrico foram geradas comparações na frequência que corresponde ao comprimento de onda 632.8nm, valor referente ao utilizado em equipamento prático.

$$E_{\text{esfera}} = \lim_{r_2 \rightarrow r_1, \epsilon_2 \rightarrow \epsilon_m} E_{\text{core-shell}} \quad (10)$$

Em uma segunda análise foi verificado o acoplamento do campo elétrico entre duas partículas em disposições diferentes, utilizando a ferramenta computacional proposta.

O estudo aqui apresentado limitou-se ao uso de partículas com núcleo menor que 20nm, já que para partículas maiores seria necessária uma terceira análise sobre o início da divergência do método quase estático [2], dessa forma, as análises foram feitas para partículas de diâmetro 5nm, 7nm, 10nm e 20nm, e suas camadas surfactantes com espessuras de 2nm, 5nm e 10nm, valores aproximados no mercado, interagindo com uma onda eletromagnética de amplitude E_0 em meio aquoso.

A. Eficiência de Extinção

Foi verificada a eficiência de extinção, definida em (6), para quatro conjuntos de partículas, sendo um sem camada, e os outros com camadas de 2nm, 5nm e 10nm, onde cada conjunto possui partículas de diâmetro 5nm, 7nm, 10nm e 20nm. Nesta etapa foram comparados os resultados teóricos de maneira a verificar a aproximação definida em (10).

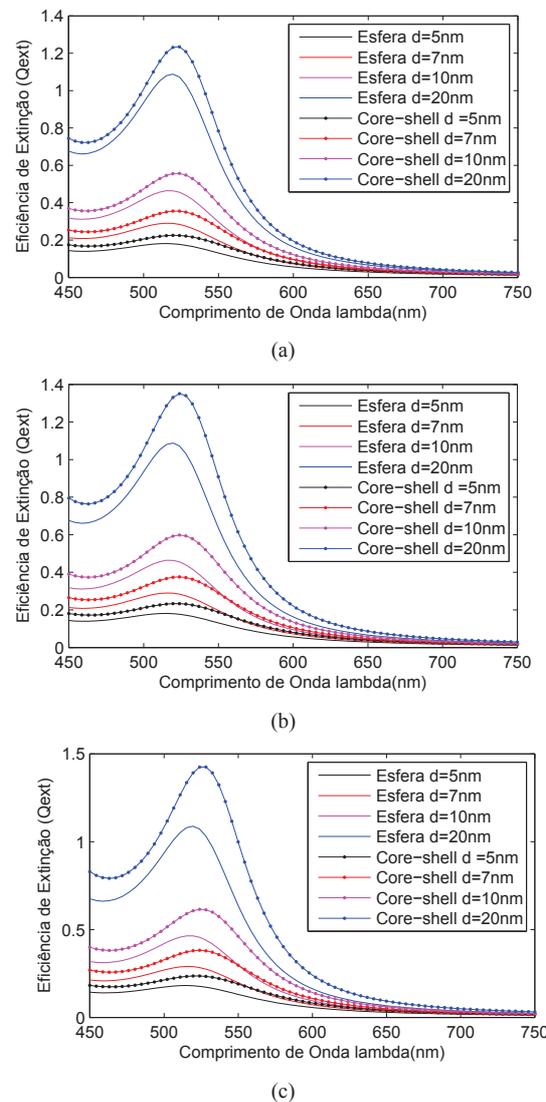


Fig. 4. Eficiência de Extinção para esferas com casca de espessura b : (a) $b= 2\text{nm}$, (b) $b= 5\text{nm}$, (c) $b= 10\text{nm}$.

Na Fig. 4 estão representadas as comparações entre as partículas sem e com casca, note que, para o caso em que a espessura da casca é de 2nm a eficiência de extinção é praticamente igual e, à medida que a casca é aumentada, esta eficiência tende a aumentar consideravelmente. De fato, com o aumento da casca, temos um aumento considerável da região de extinção da partícula tanto pela característica geométrica quanto pela absorvente que a camada surfactante impõe, lembrando que a aproximação feita desconsidera a mínima característica espelhante da partícula.

Ao analisarmos a região de ressonância, verificou-se que os picos localizaram-se aproximadamente na faixa de 516nm a 520nm para esferas sem casca, e com a presença da mesma, esta faixa foi deslocada para a direita. A análise foi realizada utilizando a permissividade da água em condições normais.

B. Absorvância

Neste tópico, estamos interessados no resultado da interação entre um feixe de luz que se propaga na direção de \hat{a}_z , através de um conjunto de NPM (Fig1). Considerando que as partículas estão a uma distância z_Δ muito grande em relação às outras, e que o espalhamento individual seja pequeno e não interage com outras partículas, podemos aproximar a Absorvância (ou Absorbância) para três amostras contendo

NPM de 10nm e 20nm sem casca e 20nm com casca, analiticamente a partir da eficiência de extinção e comparar com resultados experimentais definidos em [9]:

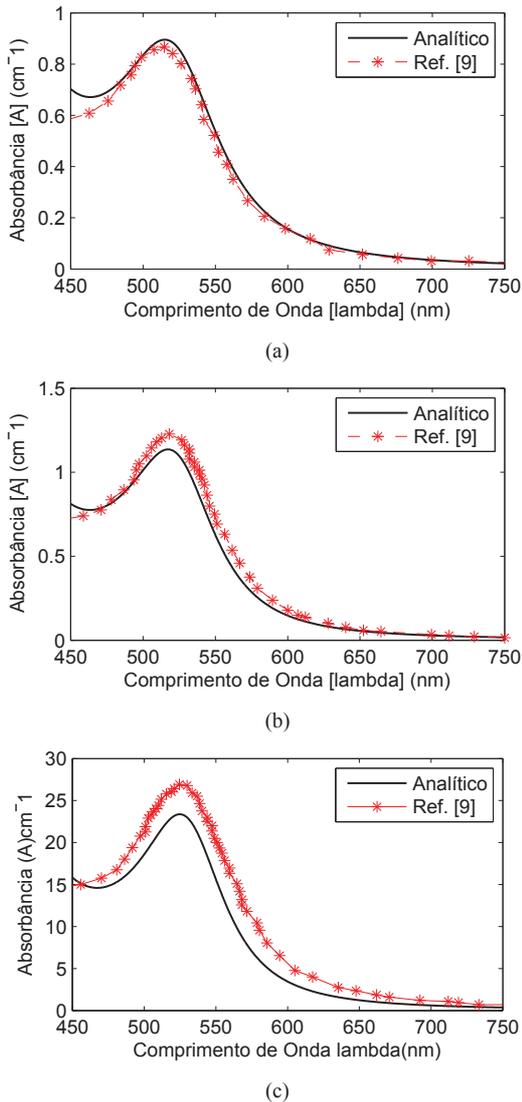


Fig. 5. Absorvância para partículas: (a) Esfera de diâmetro $d = 10\text{nm}$, (b) Esfera de diâmetro $d = 20\text{nm}$, (c) Core-Shell de diâmetro interno $d = 20\text{nm}$ e casca de espessura $b = 10\text{nm}$.

Foi verificado que a posição espectral da ressonância no resultado da Fig.5 é fiel ao observado na eficiência de extinção para as partículas sem casca. Este efeito característico é causado pelo fenômeno RPSL, que em nanopartículas de ouro está centrada próximo ao comprimento de onda de 520nm, e o comportamento característico para valores de comprimento menores correspondem à absorção realizada pelos elétrons que passam da banda de valência à banda de condução. Para o modelo adotado não é de utilidade aplicar a condição de Fröhlich para estimar a banda de ressonância do metamaterial, pois esta só seria aplicável se a componente imaginária do modelo de Drude fosse muito pequena, de fato próxima de zero na frequência em que $\epsilon(\omega_R) = -2\epsilon_m(\omega_R)$.

O resultado na Fig.5.c apresentou um deslocamento considerável do ponto de ressonância para 529nm, um dos fatores que influenciaram neste efeito foi a diferença entre os meios para as partículas com e sem casca. Para a NPM com casca foi utilizada a permissividade de uma solução etílica e para a sem casca foi usada a permissividade da água.

C. Módulo do Campo Elétrico

Considerando a simetria azimutal, podemos fazer uma verificação bidimensional do módulo do campo em $x=0$. Dessa forma, foram realizadas simulações utilizando quatro NPM, de diâmetro 5nm, 10nm e 20nm, onde foram variadas as espessuras da casca em 2nm, 5nm e 10nm além de comparar com partículas de mesma dimensão sem casca.

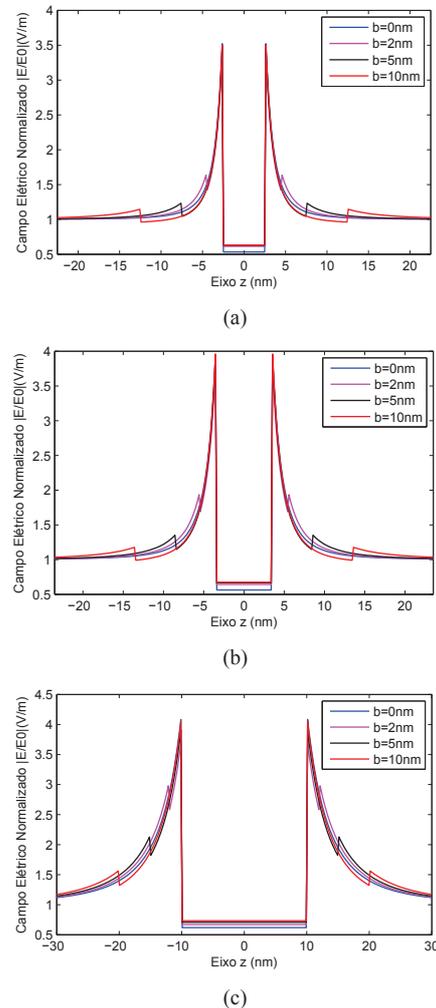
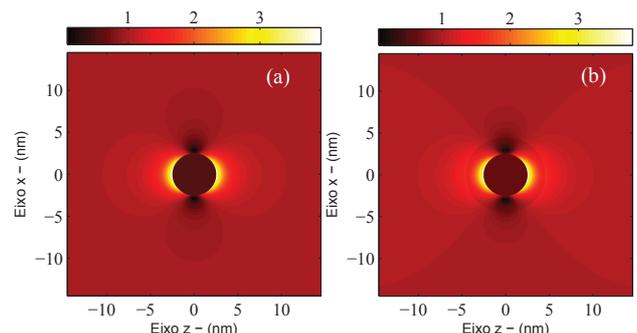


Fig. 6. Módulo do Campo Elétrico para partículas com diâmetro: (a) $d = 5\text{nm}$, (b) $d = 10\text{nm}$, (c) $d = 20\text{nm}$, espessura b da casca em $x=0$.

Com o aumento do raio da partícula há um irrisório acréscimo no módulo do campo elétrico. Verifica-se também que o dipolo na superfície da camada sílica possui uma amplitude reduzida em relação ao interno, isso ocorre porque a permissividade do meio e da camada sílica são próximas, e dessa forma o campo tende a manter uma continuidade na interface casca-meio. Podemos verificar o módulo do campo variando em x e z a partir de:



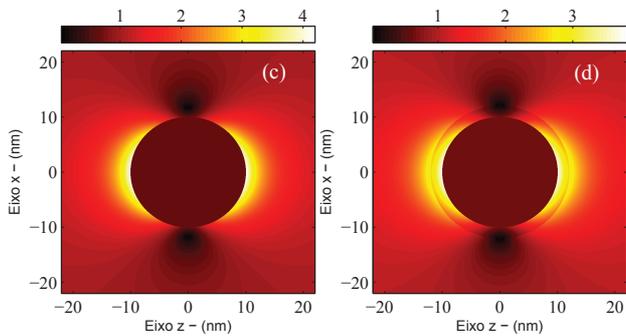


Fig. 7. Modulo do Campo Elétrico para partículas: (a)Esfera d= 5nm, (b) Core-Shell d= 5nm e b=2nm (c) Esfera d= 20nm, (d) Core-Shell d= 20nm e b= 2nm.

Da Fig.7 são perceptíveis duas características, o modo interno fundamental no limite em que a partícula é muito pequena, que corresponde ao campo elétrico interno uniforme, e a oscilação uniforme dos elétrons por todo o volume da NPM, caracterizando a oscilação dipolar.

Para o comprimento de onda adotado, verifica-se que o campo interno da partícula é muito fraco, de fato, menor que o campo incidido. Este fenômeno indica que o metal para esta frequência começa a ganhar propriedades dielétricas, permitindo a propagação de um campo considerável em seu interior.

D. Campo Elétrico no Inter-Acoplamento entre NPM

Utilizando o COMSOL foram verificadas as alterações sofridas pelo campo elétrico na presença de duas partículas de diâmetro interno 10nm e casca de espessura 10nm. As partículas foram alojadas paralelamente variando o gap (z_{Δ}) entre elas em 5nm e 20nm, com o campo de amplitude $E_0=1V/m$ incidido nas direções de \hat{a}_z e \hat{a}_x .

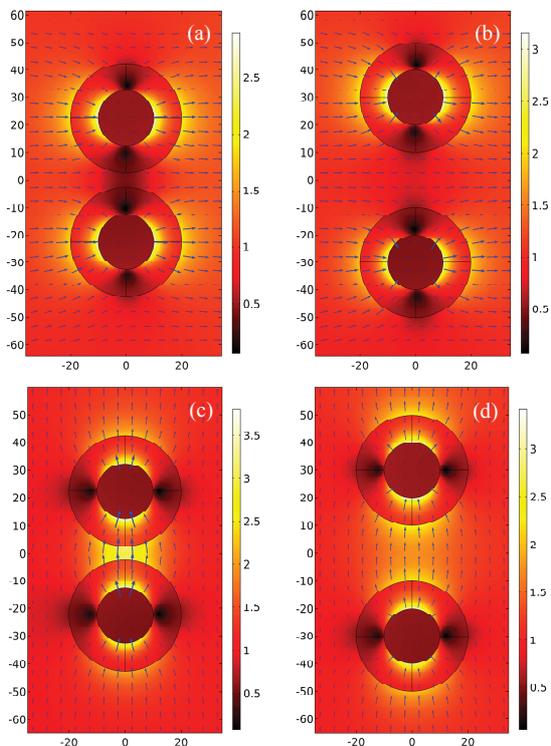


Fig. 8. Modulo do Campo Elétrico no Acoplamento de duas Partículas de diâmetro interno 10nm e casca com espessura 10nm, distância entre elas z_{Δ} e Campo Elétrico na direção \hat{u} : (a) $z_{\Delta}=5nm$ e $\hat{u}=\hat{a}_x$, (b) $z_{\Delta}=20nm$ e $\hat{u}=\hat{a}_x$, (c) $z_{\Delta}=5nm$ e $\hat{u}=\hat{a}_z$, (d) $z_{\Delta}=20nm$ e $\hat{u}=\hat{a}_z$.

No limite em que z_{Δ} é muito grande, não há interação entre os campos das partículas, recaindo no problema quase estático convencional. À medida que diminuimos esta distância, há o início de uma superposição não linear em função de z_{Δ} dos campos. Analisando a Fig. 8, verificamos que quando o campo é incidido na direção de \hat{a}_x , há uma diminuição do campo na região do gap, e para a direção \hat{a}_z , há um efeito contrário, o mesmo é observado tanto internamente quanto externamente à partícula. Este realce no campo elétrico é proveniente do acoplamento capacitivo, e é originado a partir da indução de cargas entre as duas nanopartículas, que interagem mais fortemente à medida que se aproximam uma da outra.

V. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, constatou-se o comportamento do campo elétrico e a eficiência de extinção na variação dos parâmetros dimensionais das nanopartículas recobertas pela camada estabilizadora. Tais efeitos foram verificados para partículas isoladas, e de acordo com o comportamento do campo elétrico observado no acoplamento entre partículas, podemos concluir que uma análise do espectro de extinção neste caso torna-se necessária, principalmente para a caracterização de outros meios que possam interagir diretamente com elas. Com base no referencial teórico, foi verificada a importância da utilização do modelo adequado para a permissividade do ouro em nanopartículas com dimensões inferiores à 20nm.

REFERÊNCIAS

- [1] COSTA, K. Q., COSTA, J. S., DMITRIEV V., ROSSO, T. D., PANDOLI, O., AUCELIO, R. Q. Analysis of surface plasmon resonance sensor coupled to periodic array of gold nanoparticles, in Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC), 2015 SBMO/IEEE MTT-S International, Nov 2015, pp. 1–5.
- [2] PEREIRA, M. K. Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Espalhamento Raman em Soluções Coloidais de Ouro. 2009. 108 f. Dissertação (Mestre em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [3] WILCOXON, J. P., ABRAMS, B. L. Chemical Society Reviews, Vol. 35, pág. 1162 (2006).
- [4] MULVANEY, P. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. 1995. 12, 788-800 f. Advanced Mineral Products Research Centre, School of Chemistry, University of Melbourne.
- [5] SPERLING, R. A.; GIL, P. R.; ZHANG, F.; ZANELLA, M.; PARAK, W. J. Chemical Society Reviews, Vol. 37, pág. 1896 (2008).
- [6] BOHREN, C. F., HUFFMAN, D. R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley: New York, 1983.
- [7] COSTA, K. Q., DMITRIEV, V. “Simple and Efficient Computational Method to Analyze Cylindrical Plasmonic Nanoantennas”, In. J. of Antennas and Prop., v. 2014, 8 f. 2014.
- [8] G. R. FOWLES, Introduction to Modern Optics, Rinehart and Winston: New York, 1968.
- [9] NanoComposix. Disponível em: <http://nanocomposix.com/>. Acessado em: 07/03/2016.
- [10] RefractiveIndex.INFO, “Refractivity Index of Fused Silica”, 2016. Disponível em: <http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=SiO2&page=Malitson>. Acessado em: 13/02/2016.
- [11] HAISS, W. et al. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra. In: American Chemical Society. 2007. 79 f. Department of Chemistry, Center of Nanoscale Science.
- [12] RefractiveIndex.INFO, “Refractivity Index of Alcohol”, 2016. Acessado em: <http://whistlerstation.com/tag/refractive-index-of-a-mirror>. Acessado em: 13/02/2016.
- [13] COMSOL Multiphysics 5.2, Inc. Disponível em: <http://www.comsol.com/>. Acessado em: 19/01/2016.
- [14] MAIER, S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications, Springer: New York, 2007.
- [15] STRATTON, J. A. Electromagnetic Theory, McGraw-Hill: New York, 1941.
- [16] ARFKEN, G. B., WEBER, H. J. Mathematical Methods For Physicists. Elsevier: San Diego, 2005.