



ESTIMACIÓN DE DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA POR TÉCNICAS DE DISPERSIÓN DE LUZ. UTILIZACIÓN DE ALGORITMOS GENÉTICOS PARA RESOLVER EL PROBLEMA INVERSO

Luis A. Clementi¹, Luis M. Gugliotta¹ y Jorge R. Vega^{1,2}

¹ Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química - INTEC (UNL-CONICET)
Güemes 3450 (3000) Santa Fe – Argentina

² Facultad Regional Santa Fe – Universidad Tecnológica Nacional (FRSF-UTN)

RESUMEN

La distribución de tamaños de partícula (PSD) de un látex es una característica morfológica importante que determina la procesabilidad y propiedades de uso finales del material cuando se lo utiliza como adhesivo, pintura, tinta o recubrimiento. La dispersión de luz dinámica (DLS) es una técnica óptica utilizada para estimar la PSD de un látex, requiriéndose además resolver un problema inverso mal condicionado (PIMC). En general, las técnicas ópticas se caracterizan por su baja resolución, que impide discriminar tamaños de partícula muy cercanos. Una forma de incrementar la resolución de la DTP estimada es combinando mediciones independientes.

En este trabajo se propone un método para estimar la PSD de un látex de poliestireno a partir de mediciones de DLS, resolviendo el PIMC resultante mediante un algoritmo genético (AG). El AG estima la PSD a partir de los diámetros medios obtenidos por DLS a distintos ángulos de medición. El método propuesto se probó con ejemplos simulados correspondientes a dos PSDs asimétricas unimodales y con dos casos experimentales correspondientes a dos PSDs, una unimodal y una bimodal. Los resultados mostraron que las PSDs estimadas son más exactas que aquellas obtenidas mediante técnicas numéricas estándar de resolución de PIMC, aun en presencia de ruidos de medición de magnitud similar a los hallados en la práctica.

ABSTRACT

The particle size distribution (PSD) of a latex is an important morphological characteristic that determines the processability and end use properties of the material when used as an adhesive, a paint, an ink, or a coating. Dynamic light scattering (DLS) is an optical technique that can be used to estimate the PSD of a latex, and it requires to solve an ill-conditioned inverse problem (PIMC). In general, optical techniques are characterized by a low resolution that turns difficult to discriminate particles exhibiting similar sizes. A better PSD resolution can be achieved by combining independent measurements.

In this work, a genetic algorithm (AG) is proposed as a tool for solving the ICIP corresponding to the PSD estimation of a polystyrene latex from multiangle DLS measurements. More strictly, the AG estimates the PSD on the basis of the mean diameters derived from DLS measurements taken at several angles. The proposed method was tested with both simulated and experimental examples. The simulated PSDs are two asymmetric and unimodal distributions; whereas the analyzed experimental cases correspond to unimodal as well as bimodal distributions. The results showed that the estimated PSDs are more accurate than those obtained using standard methods for solving PIMC, even in the presence of measurement noises of similar magnitude to those found in practice.

INTRODUCCION

Los polímeros juegan un importante rol en la actual producción de materiales, ya sea como commodities tales como cauchos o plásticos de ingeniería o como productos mas específicos tales como látex, recubrimientos, pinturas, adhesivos, agentes de reacción para diagnóstico médico, etc. [1].

La caracterización de estos productos involucra procedimientos estándar para el análisis y tratamiento de señales. Usualmente, es necesario resolver un problema inverso mal condicionado, el cual resulta de la medición indirecta de la propiedad deseada, combinada con principios teóricos de las técnicas analíticas empleadas [2]. La resolución de tales problemas involucra la utilización de técnicas numéricas de filtrado digital, suavizado y funciones de regularización, para mitigar parcialmente la inevitable presencia de ruido de medición en las señales y los errores sistemáticos originados durante el modelado de la técnica analítica asociada, lo cual limita la exactitud y resolución de la solución obtenida.

La calidad de algunos coloides poliméricos (o látex) esta asociada habitualmente a su distribución de tamaño de partícula (PSD). La PSD en un látex determina algunas propiedades de uso final, tales como propiedades reológicas, mecánicas y físicas del material. Por ejemplo, la PSD puede definir el comportamiento de adhesivos y pinturas, y la estabilidad química de los látex; y puede influenciar los mecanismos físico-químicos involucrados durante la polimerización en emulsión [3]. Desafortunadamente, no existe instrumentación capaz de medir directamente la PSD. Por esta razón se hace necesaria la utilización de mediciones indirectas, donde la variable física medida se relaciona con la PSD a través de modelos teóricos. Algunas técnicas ópticas, tales como la dispersión de luz dinámica (DLS), puede utilizarse para estimar la PSD de un látex a partir de la medición de la luz dispersada por las partículas en dispersión diluida, cuando son iluminadas con una luz monocromática (típicamente, un láser). La resolución del problema inverso resultante es usualmente aproximada utilizando técnicas de

regularización [4], pero las soluciones obtenidas poseen baja resolución.

En el área de estimación de PSDs, la aplicación de algoritmos genéticos (AGs) para la resolución de problemas inversos es bastante escasa. En [5] se estimaron numerosas PSDs simuladas, tanto unimodales como bimodales, mediante la utilización de mediciones de dispersión de luz elástica (ELS), pero el rango de diámetros utilizado no incluye a la mayoría de los látex comerciales. Por otro lado, en [6] se estimaron PSDs de poliestireno en agua utilizando mediciones ELS pero sólo se analizaron casos monodispersos.

En este trabajo se propone utilizar la técnica de AGs para la resolución de los problemas inversos consistentes en estimar la PSD de un látex a partir de diámetros medios calculados mediante DLS. El método se aplica a estimar PSDs de látex de poliestireno (PS), en ejemplos tanto simulados como experimentales. Las PSDs estimadas se comparan con las obtenidas mediante técnicas numéricas estándar de resolución de problemas inversos, basadas en la regularización de Tikhonov, con mediciones obtenidas por DLS multiángulo [4,7] y con mediciones de PSD por microscopía electrónica, etc.

FUNDAMENTOS DE DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA

DLS es una técnica óptica ampliamente utilizada para la medición de diámetros medios y de PSDs de coloides poliméricos con partículas de tamaño submicrométrico [8]. Básicamente, el instrumental empleado consiste en: i) una fuente de luz láser monocromática que incide sobre una solución muy diluida del látex a analizar; ii) un fotómetro posicionado a un dado ángulo de detección, θ_r , medido con respecto a la dirección de incidencia del láser sobre la muestra, y que colecta la luz dispersada por las partículas; y iii) un correlador digital que conjuntamente con un software específico, permiten obtener la función de autocorrelación de primer orden de la intensidad de luz dispersada a cada ángulo, $g_{\theta_r}^{(1)}(\tau)$, para

diferentes valores del retardo de tiempo, τ . La PSD se obtiene por inversión numérica del modelo matemático que describe el fenómeno de dispersión de luz, dado por la teoría de Mie [9,10]. Desafortunadamente, sólo es posible obtener PSDs con una escasa resolución.

Para cada θ_r ($r = 1, 2, \dots, R$), el modelo de medición puede describirse mediante la siguiente ecuación integral de Fredholm de primera especie [7,11]:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\Gamma_0(\theta_r)}{D} \cdot \tau} \cdot C_I(\theta_r, D) \cdot f(D) \cdot dD \quad (1)$$

donde $f(D)$ es la PSD desconocida, representada como la densidad en número de partículas de diámetro D ; $C_I(\theta_r, D)$ es la intensidad de luz dispersada por una partícula de diámetro D a un ángulo θ_r , según la teoría de dispersión de luz de Mie; y $\Gamma_0(\theta_r)$ depende de las condiciones experimentales, según:

$$\Gamma_0(\theta_r) = \frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{n_m}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{k \cdot T}{\eta} \cdot \sin^2(\theta_r / 2) \quad (2)$$

donde λ [nm] es la longitud de onda en el vacío de la luz láser incidente; n_m es el índice de refracción del medio no absorbente; k ($= 0.0138 \text{ g} \cdot \text{nm}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) es la constante de Boltzman; T (K) es la temperatura absoluta; y η ($\text{g} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) es la viscosidad del medio (usualmente agua) a la temperatura T . Además, los coeficientes C_I dependen del índice de refracción de las partículas (n_p).

En general, el problema de estimación consiste en encontrar $f(D)$ mediante inversión numérica de la ec. (1), que origina un problema inverso mal condicionado (PIMC); es decir, pequeños errores en las mediciones pueden originar enormes cambios en la $f(D)$ estimada. Para reducir la dimensión del PIMC proponemos aquí reemplazar la ec. (1) por otra expresión, representativa de diferentes diámetros medios de la PSD, calculados a partir de las mediciones de DLS a cada θ_r . Tales diámetros, a los cuales denominaremos $D_{DLS}(\theta_r)$, pueden ser evaluados con bastante precisión en la mayoría de los equipos comerciales de dispersión de luz, directamente a partir de las mediciones de autocorrelación, haciendo uso del método de los cumulantes [12].

Llamemos $f(D_i)$ a la PSD discreta, donde f representa el número de partículas contenidas en el intervalo de diámetros $[D_i, D_{i+1}]$, con $i = 1, 2, \dots, N$. Todos los D_i están espaciados a intervalos regulares ΔD en un rango comprendido entre $[D_{\min}, D_{\max}]$; entonces, $D_i = D_{\min} + (i - 1) \Delta D$, con $\Delta D = (D_{\max} - D_{\min}) / (N - 1)$. Ahora, para una dada PSD, la ec. (1) puede expresarse en forma discreta mediante:

$$g_{\theta_r}^{(1)} = \sum_{i=1}^N e^{-\frac{\Gamma_0(\theta_r)}{D_i} \cdot \tau} \cdot C_I(\theta_r, D_i) \cdot f(D_i) \quad (3)$$

A su vez, la relación teórica entre los D_{DLS} estimados por cumulantes, y la PSD, resulta:

$$D_{DLS}(\theta_r) = \frac{\sum_{i=1}^N C_I(\theta_r, D_i) \cdot f(D_i)}{\sum_{i=1}^N \frac{C_I(\theta_r, D_i) \cdot f(D_i)}{D_i}} \quad (4)$$

El problema de estimación consiste entonces en encontrar las ordenadas $f(D_i)$ de la PSD, invirtiendo la ec. (3) sobre la base de las mediciones de autocorrelación; o la ec. (4), si se utilizan los D_{DLS} .

Mientras que DLS es una técnica rápida y precisa para la obtención de diámetros medios de partícula, exhibe serias limitaciones para la estimación de PSDs debido al mal condicionamiento numérico del problema inverso, lo cual hace casi imposible la exacta obtención de la PSD. Los métodos de regularización permiten mejorar la inversión numérica mediante la inclusión de un parámetro ajustable, algún conocimiento previo de la solución, o alguna condición de suavidad [4]. Mientras que una regularización fuerte produce soluciones excesivamente suaves y anchas, una pobre regularización normalmente origina PSDs oscilatorias. Particularmente, la estimación de $f(D_i)$ mediante la ec. (4) no permite utilizar métodos estándares de inversión, dado el carácter no lineal de esa ecuación.

RESOLUCIÓN DEL PIMC MEDIANTE UTILIZACION DE AG

Los AGs han probado ser una potente herramienta para la resolución de problemas de optimización, sobre todo en aquellos casos donde existe ausencia de linealidad en el modelo a tratar. Básicamente involucran la implementación de tres operadores: “Selección”, “Cruza” y “Mutación”. Estos operadores se aplican sobre un conjunto de vectores, cada uno de los cuales representa en algún sentido una posible solución del problema a optimizar. Llamaremos “individuo” a cada una de estas posibles soluciones y “población” a la totalidad del conjunto de individuos en algún instante dado. Cada individuo en una población está caracterizado por su “Aptitud”, o sea cuan bien resuelve el problema considerado. Si en una población dada no existe algún individuo que resuelva el problema satisfactoriamente, los operadores se aplican a la totalidad de la población con la finalidad de obtener una nueva población. El operador Selección escoge individuos entre la población, los cuales se utilizarán como “padres” para obtener una nueva población mediante los operadores de Cruza y Mutación. El operador Cruza obtiene dos nuevos individuos a partir de dos progenitores obtenidos por el operador Selección. Por último, el operador Mutación obtiene un nuevo individuo a partir de una variación aleatoria en un individuo de la población. Cada nueva población se denomina “Generación”; y luego de obtener numerosas generaciones, se obtiene una solución óptima [13].

En este trabajo asumimos que la PSD puede modelarse aceptablemente mediante una distribución bimodal, donde cada modo se representa por una distribución gaussiana modificada exponencialmente (EMG), según:

$$f(D_i) = C \cdot f_1(D_i) + (1 - C) \cdot f_2(D_i) \quad (5.a)$$

con:

$$f_j(D_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \cdot \exp\left[-\frac{(D_i - D_{med,j})^2}{2 \cdot \sigma_j^2}\right] \cdot \frac{\exp[-D_i/\xi_j]}{\xi_j} \quad (5.b)$$

donde $j=1,2$; $\{D_{med,j}, \sigma_j, \xi_j\}$ son, respectivamente, el diámetro medio, la desviación estándar y el tiempo de decaimiento, de la componente Gaussiana del modo j ; C es la fracción en número del modo

‘1’; y el símbolo “*” indica ‘producto de convolución’.

El AG permite estimar los siete parámetros de la PSD bimodal: $\{D_{med,1}, D_{med,2}, \sigma_1, \sigma_2, \xi_1, \xi_2, C\}$. Así, cada individuo es representado por un vector constituido por los siete parámetros a optimizar. El AG realiza la optimización de modo de minimizar el siguiente funcional:

$$J_p = \frac{1}{R} \sqrt{\sum_{r=1}^R \left(1 - \frac{D_{DLS}^p(\theta_r)}{D_{DLS}(\theta_r)}\right)^2} \quad (6)$$

El funcional J_p representa el error cuadrático medio entre los diámetros medios calculados para un dado individuo ‘ p ’, $D_{DLS}^p(\theta_r)$, y los diámetros medios “reales” correspondientes a la PSD a estimar, $D_{DLS}(\theta_r)$.

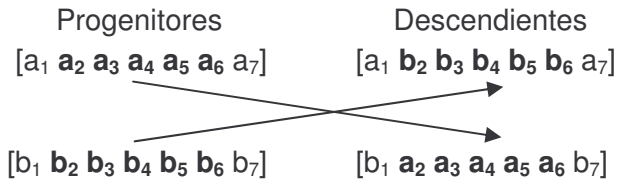
Los operadores de Selección, Cruza y Mutación varían según la aplicación particular. En nuestro caso, se escogieron en función del desempeño observado en un conjunto importante de simulaciones realizadas. Se utilizó un operador de Selección basado en el mecanismo de ‘rueda de ruleta’ [13]. Este operador es una analogía con una rueda de ruleta en donde cada individuo tiene asignada un área de su entorno proporcional a su Aptitud. Así, la posibilidad de que un individuo sea escogido como progenitor para la nueva población resulta proporcional a su Aptitud. La Aptitud de cada individuo ‘ p ’, A_p , se obtiene mediante:

$$A_p = \frac{2 \cdot \bar{J} - J_p + J_{\min}}{\sum_{p=1}^P (2 \cdot \bar{J} - J_p + J_{\min})} \quad (7)$$

donde \bar{J} es el valor medio de J_p , para la totalidad de la población; J_{\min} es el mínimo funcional obtenido para toda la población; y P es el tamaño de la población.

El operador Cruza se eligió para efectuar un entrecruzamiento en dos puntos [13]; es decir, se eligen dos puntos al azar de los individuos progenitores, y posteriormente se intercambian las cadenas comprendidas entre esos puntos elegidos.

Gráficamente se interpreta como sigue:



Por último, el operador Mutación se eligió para efectuar una mutación homogénea [6], la que introduce variaciones aleatorias en las distintas posiciones de un individuo según una probabilidad de ocurrencia baja.

Para cada caso estudiado se inicializó aleatoriamente una población inicial en un rango que asegure abarcar a la mayoría de los látex comerciales: $0 < C < 1$; $1 \text{ nm} < \sigma_j < 60 \text{ nm}$; $0 \text{ nm} < \xi_j < 150 \text{ nm}$; $100 \text{ nm} < D_{med,j} < 1300 \text{ nm}$. Se fijó el tamaño de población en 400, la relación Cruza/Mutación en 0.7/0.3, y la probabilidad de mutación en 5%. Posteriormente se aplicaron los operadores Selección, Cruza y Mutación hasta que se obtuvo convergencia del mejor funcional J_p en cada generación. Para cada caso estudiado se repitió cinco veces el proceso de estimación, y se optó por aquella solución que generó el menor J_p .

CASOS DE ESTUDIO

A efectos de evaluar el método de estimación propuesto, se seleccionaron 4 PSDs: 2 PSDs simuladas, $f_1(D)$ y $f_2(D)$; y 2 PSDs experimentales, $f_3(D)$ y $f_4(D)$. La PSD simulada $f_1(D)$ fue una normal-logarítmica unimodal, según:

$$f_1(D_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1 D_i} \cdot \exp\left[-\frac{(D_i / D_{med,1})^2}{2 \cdot \sigma_1^2}\right] \quad (8)$$

con $D_{med,1} = 200 \text{ nm}$ y $\sigma_1 = 0.115$. La PSD simulada $f_2(D)$ fue una EMG [ec. (5.b)], con $D_{med,2} = 340 \text{ nm}$, $\sigma_2 = 10 \text{ nm}$, y $\xi_2 = 20 \text{ nm}$. En todos los casos se adoptó: $n_m=1.3316$ (agua), $\eta_p=1.5728$ (correspondiente a PS), $\lambda=632.8 \text{ nm}$, $T=303.15 \text{ K}$, y $\eta=0.798 \text{ g}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Las autocorrelaciones de las PSDs simuladas se obtuvieron mediante la ec. (3). Con la finalidad de analizar casos cercanos a la realidad, cada medición de autocorrelación fue corrompida mediante ruido aleatorio de distribución

normal, de amplitud similar al observado experimentalmente. Luego, se calcularon los D_{DLS} mediante el método de cumulantes para un rango de ángulos de medición de $[30^\circ-140^\circ]$, a incrementos de 10° ; y finalmente las PSD se estimaron por medio del AG. Independientemente, ambas PSDs simuladas fueron también estimadas mediante inversión por regularización de Tikhonov (implementadas con las herramientas reportadas por Hansen [14]), a partir de las mediciones de autocorrelación a múltiples ángulos [10].

Se analizaron también dos casos experimentales: (i) $f_3(D)$: un estándar angosto de PS de diámetro nominal 111 nm, previamente caracterizado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM); y (ii) $f_4(D)$: una mezcla de estándares angostos de diámetros nominales 306 nm y 974 nm, en una proporción en número 98% / 2% respectivamente. Si bien esta última mezcla no se caracterizó por ninguna técnica alternativa, la PSD incógnita es un caso de interés porque permite contrastar la estimación obtenida con las características de preparación de la mezcla, y además permite evaluar la capacidad del algoritmo para detectar pequeñas poblaciones de partículas contaminantes.

Todas las mediciones experimentales de autocorrelación fueron realizadas en un equipo de dispersión de luz *Brookhaven Instrument Inc.* Se utilizó un láser de He-Ne ($\lambda=632.8 \text{ nm}$) y un correlador digital (modelo BI-2000 AT).

En la Figura 1, se representan los $D_{DLS}(\theta_i)$ para los 4 casos estudiados. En las Figs. 1a,b) pueden verse los D_{DLS} correspondientes a los casos simulados. Se presentan los D_{DLS} obtenidos con: (i) el método de los cumulantes aplicado a las mediciones de autocorrelación simuladas ($D_{DLS,Sim}$), (ii) la ec. (4) aplicada sobre la PSD estimada por AG ($D_{DLS,AG}$); y (iii) la ec. (4) aplicada sobre la PSD estimada por regularización de Tikhonov ($D_{DLS,Tikh}$). Puede observarse que el AG provee un mejor ajuste de los D_{DLS} que los obtenidos por Tikhonov. En las Figs. c,d) se presentan los D_{DLS} obtenidos mediante el método de los cumulantes aplicado sobre las mediciones experimentales de autocorrelación, $D_{DLS,Exp}$, y

los obtenidos mediante aplicación de la ec. (4) sobre las estimaciones por AG.

En la Fig. 2 se muestran las PSDs estimadas. En las Figs. 2.a,b) se comparan las PSDs simuladas, f_1 y f_2 , con sus respectivas estimaciones realizadas con AG ($f_{1,AG}$ y $f_{2,AG}$) y con regularización de Tikhonov ($f_{1,Tikh}$ y $f_{2,Tikh}$). Claramente, las estimaciones obtenidas mediante AG resultan más cercanas a las PSDs verdaderas.

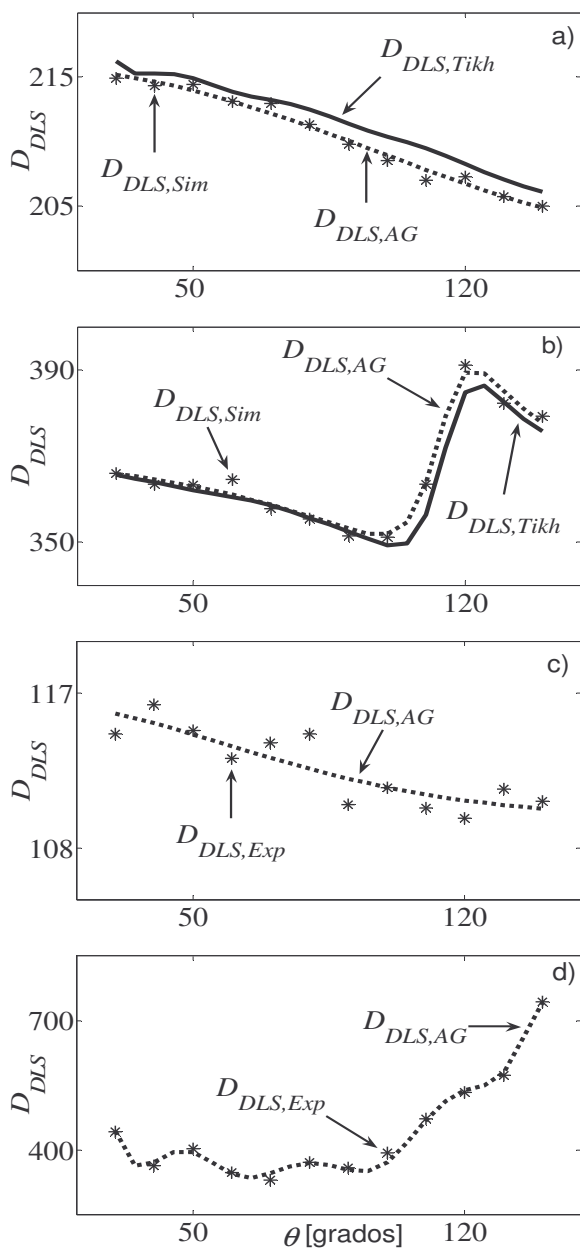


Figura 1. Diámetros D_{DLS} correspondientes a los casos simulados (a, b); y experimentales (c, d).

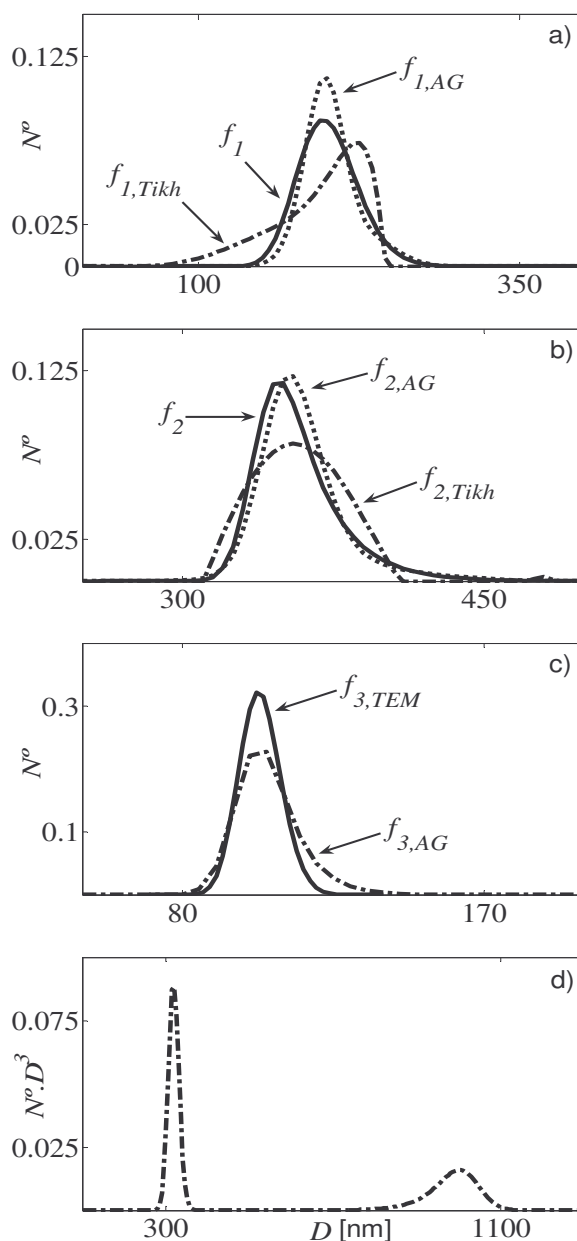


Figura 2. PSDs correspondientes a los casos simulados (a, b) y experimentales (c, d).

La Fig. 2.c) compara la PSD correspondiente al estándar de 111 nm obtenida por TEM ($f_{3,TEM}$), con su estimación mediante el AG ($f_{3,AG}$). Puede observarse en este caso una buena recuperación de la PSD. Por último, la Fig. 2.d) muestra la PSD bimodal estimada, representada como una distribución en “masa” (ordenadas: $D^3 \cdot f_{3,AG}$), para permitir visualizar adecuadamente el modo de mayor diámetro y menor fracción en número. Ambos modos se estimaron en 318 nm y 992 nm, en



una proporción 97.5% / 2.5% en número, lo cual brinda una estimación más que aceptable respecto de las características de preparación de f_4 .

CONCLUSIONES

Se desarrolló un método basado en AGs capaz de estimar las PSDs de látex con partículas submicrométricas a partir de diámetros medios derivados de mediciones de DLS. El AG estima una PSD bimodal según una expresión especificada 'a priori' (EMGs para cada modo), de forma tal de minimizar el error cuadrático medio entre los diámetros medios D_{DLS} de la distribución a estimar y sus correspondientes valores obtenidos por el método estándar de cumulantes. El AG fue evaluado satisfactoriamente, a través de simulaciones numéricas, y posteriormente aplicado en casos experimentales de PSDs aceptablemente conocidas.

Si bien la necesidad de especificar una forma para la PSD puede verse como una limitación del método, es de notar que una EMG bimodal provee un conjunto de soluciones posibles que permite cubrir muchos casos de interés práctico, incluyendo PSDs unimodales y bimodales, angostas o anchas, simétricas o asimétricas. La extensión de este método a casos de PSDs que pudieran incluir más de 2 modos es bastante obvia, pero requerirá de mayor costo computacional debido al mayor número de parámetros involucrados.

REFERENCIAS

1. T. Meyer y J. Keurentjes: Polymer Reaction Engineering, an Integrated Approach; Handbook of Polymer Reaction Engineering. Chap. 1, pp. 1-15, Eds. Wiley-VCH (2005).
2. A. Kirsch: An Introduction to the Mathematical Problem of Inverse Problems; Springer-Verlag, New York (1996).
3. R. Gilbert: Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach; Academic Press, London (1995).
4. A. Tikhonov y V. Arsenin: Solutions of Ill-posed Problems; Wiley, Washington (1977).
5. M. Ye, et al.: Inversion of particle-size distribution from angular light-scattering data with genetic algorithms; Applied Optics 38, pp. 2677-2685 (1999).
6. R.J.W. Hodgson: Genetic Algorithm Approach to the Determination of Particle Size Distributions from Static Light-Scattering Data; Journal of Colloid and Interface Science 240, pp. 412-418 (2001).
7. J. Vega, et al.: Latex Particle Size Distribution by Dynamic Light Scattering. A Novel Data Processing for Multi-Angle Measurements. J. Coll. and Int. Sci., 261, pp. 74-81 (2003).
8. B. Chu: Laser Light Scattering; Academic Press, New York (1991).
9. F. Scheffold, et al.: PCS Particle Sizing in Turbid Suspensions: Scope and Limitations; Particle Sizing and Characterization, Eds. T. Provder and J. Texter (2004).
10. O. Glatter, et al.: Interpretation of Elastic Light-Scattering Data in Real Space; J. of Col. and Int. Sci. 105, pp. 577-586 (1985).
11. J. Vega, et al.: A Method for Solving an Inverse Problem with Unknown Parameters from Two Sets of Relative Measurements. Lat. Amer. Appl. Res., 35, pp. 149-154 (2005).
12. D.E. Koppel: J. Chem. Phys. 57, 4814 (1972).
13. D.E. Goldberg: Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning; Addison-Wesley, New York (1989).
14. P. C. Hansen; Regularization Tools: A Matlab Package for Analysis and Solution of Discrete Ill-posed Problems. Numerical Algorithms, 6, 1- 35 (1994).