

Software para calcular la probabilidad crítica de percolación en un sistema de nanotubos desordenados aplicado al estudio de sus radios en materiales conductores

Software to calculate the probability of percolation in a disordered nanotube system applied to the study of its radios in conductive materials

Gustavo Medina Ángel^{1*}, Gennadiy Burlak¹

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas,
Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
Avenida Universidad 1001, Colonia Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, México, C.P. 62209.

*Correo-e: gustavo.isc@hotmail.com

PALABRAS CLAVE:

Rejilla, Hilos, Desviación,
CNT.

RESUMEN

Generamos un software en donde simulamos un sistema 3D, en el cual implementamos nanotubos variando sus grosores y longitudes mediante una distribución normal.

Asociamos nuestro sistema de simulación a la conductividad en sistemas que pueden o no conducir la energía eléctrica de acuerdo a la cantidad de elementos que lo conforman y con dependencia directa de su probabilidad crítica. Consideramos los grosores o radios de los nanotubos para generar clústeres infinitos que lograran conducir la energía eléctrica a través del sistema simulando en un material conductor.

Este estudio nos permite conocer los detalles en dimensiones nanométricas y ayuda a tener una noción más cercana del comportamiento en la construcción de materiales conductores.

KEYWORDS:

Grid, Threads, Desviation,
CNT.

ABSTRACT

We generate a software in which we simulate a 3D system, in which we implement nanotubes varying their radios and lengths with normal distribution.

We associate our simulation system with the conductivity in systems that may or may not conduct electrical energy according to the number of elements that conform it and with direct dependence on its critical probability. We considered the thicknesses or radios of the nanotubes to generate infinite clusters that managed to conduce the electrical energy through the system simulating in a conductor of materials.

This study allows us to know the details in nanometric dimensions and help to have a notion closer to the behavior in the construction of conductive materials.

Recibido: 15 de junio de 2018 Aceptado: 12 de abril de 2019 Publicado en línea: 28 junio de 2019

Introducción

La industria de la ingeniería cada vez se centra más en la tecnología de las nanoestructuras, ya que, entre más pequeños sean los dispositivos, estos serán mucho más portables y fáciles de transportar: es por ello que se busca reemplazar los toscos cables de cobre para sustituirlos por otros materiales alternativos. Uno de los materiales que ha resultado más eficaces y atractivos hasta la fecha son los nanotubos de carbono que cuentan con una resistencia impresionante. Además, la agrupación de varios de ellos puede formar un hilo conductor. Sin embargo, se ha dificultado la construcción de ellos, ya que los nanotubos no pueden crearse todos iguales (de forma simétrica), y siempre hay un pequeño margen de error en sus grosores (radios del nanotubo) y longitudes (largo del nanotubo) al crearse, y esto influye directamente en su percolación para conducir o no la corriente eléctrica a través de un medio material.

Nosotros estudiamos la percolación en un sistema simulado de nanotubos de carbono [1] dentro de un sistema tridimensional o rejilla [2], con variaciones en sus radios o grosores [3]. Dentro de este sistema, existen varios cilindros que representan los nanotubos de carbono y que se encuentran de forma desordenada, como se muestra en la figura 1.

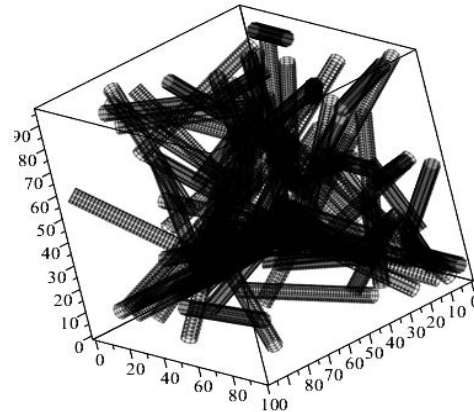


Figura 1 Muestra de un sistema de nanotubos desordenados en una rejilla o arreglo 3D.

El presente artículo se divide en las siguientes secciones: Sección número uno, contiene la introducción, en la sección número dos definimos el objetivo principal de la investigación para responder a la interrogante: ¿Afecta la variación del grosor en los nanotubos a la percolación en los materiales?, en la sección número tres se implementa el paradigma de programación orientado a objetos para crear un objeto cilindro que simulara nuestro nanotubo. En la sección cuatro se definen los clústeres que existen en el material, en la sección cinco se define el clúster infinito de percolación, en la sección seis se implementa la distribución normal aplicada a nuestra simulación, en la sección siete se muestran algunos ejemplos de calculación para nuestro sistema con probabilidades de calculación en donde existe y no existe percolación. En la sección número ocho se presentan las ecuaciones utilizadas para encontrar los contactos entre los nanotubos, en la sección número nueve presentamos la estructura de programación de este proyecto, en la sección número diez presentamos las pruebas realizadas y los resultados de esta investigación y finalmente

en la sección once se presentan las conclusiones de este trabajo.

Las aplicaciones tecnológicas de este fenómeno abarcan una gran variedad de usos: por ejemplo, en polímeros conductores, en percolación en nano-antenas [4] para su frecuencia y conducción [5], músculos artificiales y nervios arteriales, electrolitografía, electrofotografía y electroreprografía, telas calefactoras, diodos emisores de luz [6] y pinturas conductoras [7], entre muchas otras aplicaciones.

Nosotros representamos y simulamos nanotubos de carbono (CNT) en nuestra simulación debido a sus propiedades conductoras [8].

1. Objetivo

El objetivo principal de esta investigación es demostrar que la variación del grosor en la creación de los nanotubos afecta la percolación y por lo tanto la conducción en los materiales constituidos por CNT.

2. Propiedades del Objeto Cilindro

Utilizamos el esquema de programación orientada a objetos para representar cada uno de los cilindros que en nuestro sistema simulan los nanotubos dentro de una rejilla. Para ello, es necesario conocer los parámetros principales con que el objeto cilindro cuenta [9].

Los parámetros de inicio que determinan cuál es la orientación, posición, tamaño y forma del nanotubo son:

x_1, y_1, z_1 : Son los valores iniciales de donde el nanotubo iniciará.

h = Altura o longitud del nanotubo con distribución normal o Gauss.

r = Radio o grosor del nanotubo con distribución normal.

De los parámetros mencionados anteriormente, se obtendrán los valores finales y con ello se determinará la ubicación y forma del nanotubo en la rejilla 3D.

Para obtener los puntos $x_2, y_2, y z_2$ se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$z_2 = z_1 + h \cdot \cos(\theta) \tag{1}$$

$$y_2 = y_1 + h \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \tag{2}$$

$$x_2 = x_1 + h \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \tag{3}$$

Dónde: $x_2, y_2, y z_2$ son las coordenadas finales del cilindro θ y φ son ángulos aleatorios que determinan la orientación, h es la altura o longitud del cilindro y r es el radio del cilindro o grosor de nanotubo.

3. Clusters de cilindros

Un clúster es la agrupación de dos o varios nanotubos que están conectados entre sí [10] [11], o por lo menos cuentan con alguna intercepción entre ellos. En la figura 2, se muestra la imagen en donde podemos observar varias agrupaciones de clústeres, identificada cada una por un color diferente. En un sistema pueden existir varios clústeres, pero no todos pueden convertirse en clúster infinito.

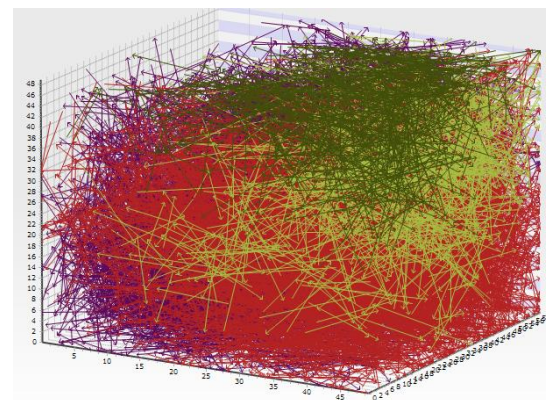


Figura 2 .- Muestra varios nanotubos formando clústeres de varios colores en el sistema.

4. Cluster de percolación

El clúster de percolación, también llamado clúster infinito, es aquel clúster que tiene contacto de extremo a extremo del material que lo contiene, como se muestra en la figura 3. Donde se observa que varios nanotubos han alcanzado el otro extremo del material que lo contiene, y es por este clúster infinito que la corriente puede transmitirse [12].

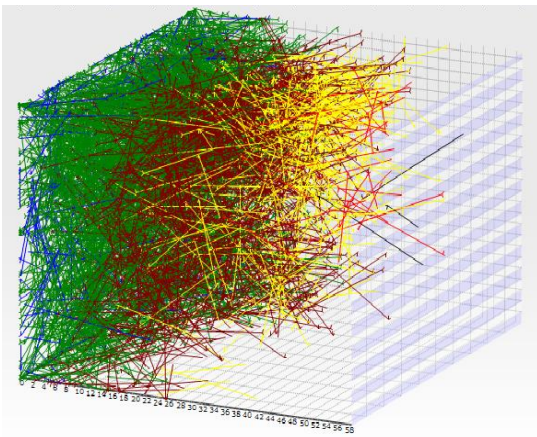


Figura 3 Clúster infinito que alcanza los extremos del sistema.

Es de suma importancia conocer el clúster infinito, ya que de esto depende si existe o no percolación [13] y, para nuestro caso de estudio, saber si el material es conductor o no lo es.

5. Distribución Gauss

Para generar simulaciones apegadas a lo más real posible, se utiliza una distribución normal o distribución Gauss [14]. Como sabemos, en la ingeniería, al construir cualquier tipo de nanotecnología siempre existe un error en su uniformidad [15], es decir, que al construir los nanotubos no siempre obtendremos nanotubos exactamente iguales. Es por ello que la

distribución normal nos permite simular nanotubos casi iguales, pero con una pequeña desviación radio r y longitud h [16]. La forma normal para la distribución normal es:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}} \quad (4)$$

Dónde: $a = h, r$

6. Probabilidad “P” y Probabilidad crítica “Pc”.

Cuando generamos un sistema tridimensional, es necesario conocer el valor de la probabilidad. Este parámetro está relacionado directamente con el número de objetos o nanotubos que se van a generar dentro del sistema: si la probabilidad es pequeña, se generarán pocos nanotubos, pero si la probabilidad es grande, se generarán muchos. Así, la condición de la probabilidad es la siguiente: $P \leq 1$ & $p > 0$ [17].

La probabilidad crítica P_c es el valor de probabilidad P , en donde para un sistema comienzan a aparecer clústeres infinitos.

Cuando un grupo de clústeres alcanza el extremo de la rejilla 3D simulado, existe un camino formado por los nanotubos y, por lo tanto, hay y existe percolación en el material; como resultado, éste es un material conductor [18].

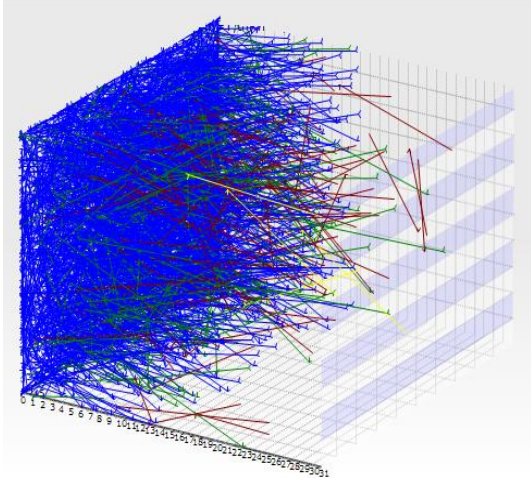


Figura 4 Clúster sin percolación

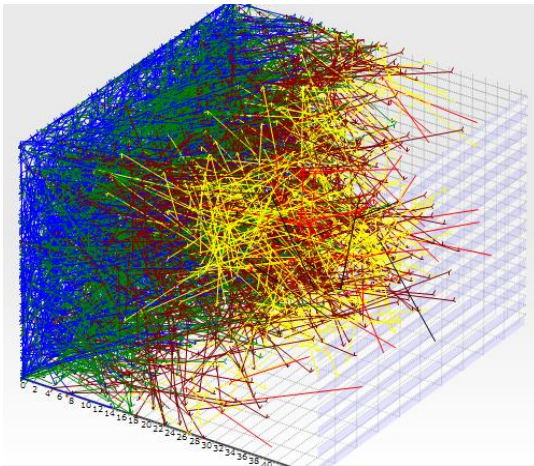


Figura 5 Clúster infinito de percolación

En la figura 4 y 5 se muestran dos ejemplos con diferentes probabilidades asignadas. En figura 5, podemos apreciar que el conjunto de nanotubos agrupados forma un clúster infinito que alcanza el otro extremo de la rejilla 3D, mientras que en la figura 4, el conjunto de nanotubos agrupados no alcanza a llegar al otro extremo de la rejilla.

7. Contactos entre Nanotubos.

Para determinar si existen contactos entre los nanotubos, existen dos factores importantes con los cuales un cilindro puede tocar a otro: el grosor del nanotubo (radio =

r) y la longitud o largo del nanotubo (altura = h) [19], es por ello que, para determinar los contactos entre nanotubos, utilizamos las siguientes ecuaciones:

$$d^2 = r_1^2 + 2r_1r_2 \cdot \cos(\theta) + r_2^2 \quad (5)$$

$$r_1^2 + r_2^2 - d^2 = -d \cdot r_1r_2 \cdot \cos(\theta) < 2r_1r_2 \quad (6)$$

$$r_1^2 + r_2^2 - d^2 < 2r_1r_2 \quad (7)$$

Donde: $\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \pi$

8. Estructura del programa

Se estructuraron 3 tipos de calculaciones principales: en primera instancia, se creó el objeto cilindro, donde las principales variables son la altura, radio, ubicación inicial (x_1, y_1, z_1) y ubicación final (x_2, y_2, z_2) como se muestra en la figura 6 (a); posteriormente, se creó un arreglo de objetos, conteniendo cada uno de ellos varios objetos cilindro y, dependiendo de la probabilidad (P) que se asigne, será el número de cilindros que se generen (ver figura 6 (b)).

Se necesita realizar varias pruebas asignando una probabilidad para cada arreglo de objetos, a fin de obtener la probabilidad crítica, ya que el resultado de percolación en un arreglo no será el mismo en un arreglo de objetos que en otro que tiene una probabilidad diferente, tal como se muestra en la figura 6(c). Es por ello que realizamos varias calculaciones, distribuyendo un rango de probabilidad a través de varios arreglos para poder encontrar en qué probabilidad P se comienzan a registrar clústeres infinitos.

Sin embargo, al realizar varias pruebas, el tiempo de consumo para cada una aumentó considerablemente, por lo que nos vimos en la necesidad de utilizar una programación en

paralelo utilizando **Threads** (hilos) [20] para optimizar y disminuir el tiempo de calculación. El esquema de programación se muestra en la figura 6(d).

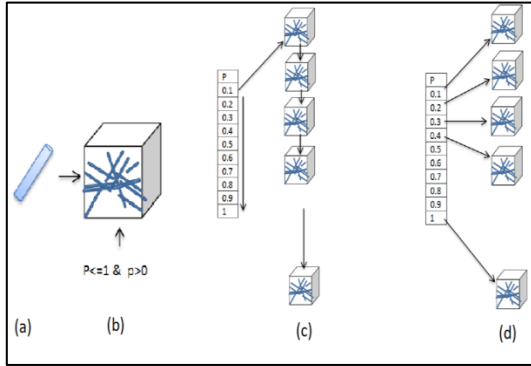


Figura 6 (a) Muestra el objeto cilindro, (b) muestra el arreglo de cilindros, (c) muestra calculaciones de varios arreglos con diferente probabilidad, y (d) muestra la programación en paralelo para probabilidades distribuidas.

El tiempo para una calculación fue aproximadamente de 10 a 15 minutos para una sola calculación, pero cuando se programó el sistema de forma paralela se obtuvo un tiempo aproximado de 50 a 60 minutos para 10 calculaciones al mismo tiempo. Estos resultados se ejecutaron en una computadora Dell Intel (R) Core (TM) i7-6700HQ de 64 bits, a 2.60 GHZ con 8 GB de RAM de almacenamiento.

El software para la calculación para obtener los resultados de la probabilidad crítica fueron programados en un lenguaje Visual C# en su versión 2015, mientras que los resultados fueron graficados con Matlab en su versión 2015 [21], a partir de los resultados de C# almacenados en un archivo *.dat.

9. Pruebas y resultados

En la Ingeniería, el construir nanotubos idénticos no es posible, pues siempre existe

una variación, ya sea en sus radios o longitudes, lo cual afecta directamente la percolación en los materiales conductores formados por nano estructuras. Nosotros simulamos la construcción de estas nano estructuras con la desviación de error σ , a partir de una medida fija μ , de la cual se desean construir los nanotubos.

Las pruebas que se realizaron están consideradas para el grosor o radio de los nanotubos en el orden de nanómetros [22], recordando que un nanómetro $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$.

Se consideró un valor fijo para μ_r y μ_h con diferentes variaciones para σ_r y σ_h , en donde: μ_r y μ_h son el grosor (r) y largo del nanotubo (h) y σ_r y σ_h son las desviaciones que hay, al no poder crear nanotubos uniformes del mismo grosor y longitud.

En la figura 7, se presentan los resultados de la calculación en un rango de probabilidad P de 0.02 a 0.2 simulada en una rejilla tridimensional de tamaño L igual a $50 \times 50 \times 50 \text{ nm}$, con una longitud para el nanotubo promedio de $\mu_h = 15 \text{ nm}$ y un grosor de $\mu_r = 0.2 \text{ nm}$ y las desviaciones que pueden sufrir las longitudes es de $\sigma_h = 1.8$ y $\sigma_r = 0.01$ en sus grosores.

Es importante conocer qué volumen ocupa el clúster infinito entre todos los nanotubos generados en la rejilla, ya que este volumen está directamente asociado al umbral de percolación o probabilidad crítica. Para esto, es necesario dividir el volumen total de nanotubos que existen en todo el sistema o rejilla, entre el volumen de los nanotubos que forman el clúster infinito como se muestra en la ecuación número 8.

$$P(x) = \frac{\sum_1^L v}{\sum_1^C v} \quad (8)$$

Dónde: v es el volumen del nanotubo, L = el número total de nanotubos en la rejilla y C el número total de nanotubos en el clúster infinito.

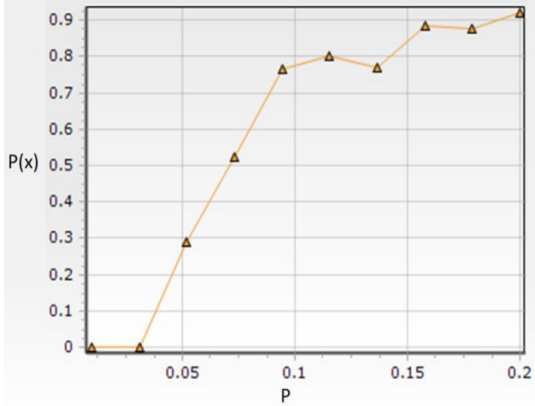


Grafico 1 Muestra los resultados Probabilidad P vs P(x).

En el gráfico 1 podemos observar que, a partir del valor 0.05 de probabilidad, comienzan existir clústeres infinitos, es decir, a partir de ese valor existe percolación: todos los materiales a los que se les asigne esa probabilidad serán conductores, y los menores a ellos no conducirán la energía eléctrica [23]. Para tener una noción más precisa de los resultados, aplicamos a estos datos un ajuste para calcular la aproximación.

Cuando se requiere el análisis de datos experimentales, el ajuste al modelo físico es de gran importancia. Frecuentemente, se usa el ajuste lineal, pero esto solo es factible si los fenómenos en estudio aceptan una solución lineal. Se utilizó la función **Fit** de Matlab para calcular la aproximación de nuestros resultados mediante la fórmula de ajuste no lineal [24]: $P(p) = b(p - pc)^\beta$ (con constantes b , pc , β), el valor importante en el ajuste para nuestro estudio es el valor de pc .

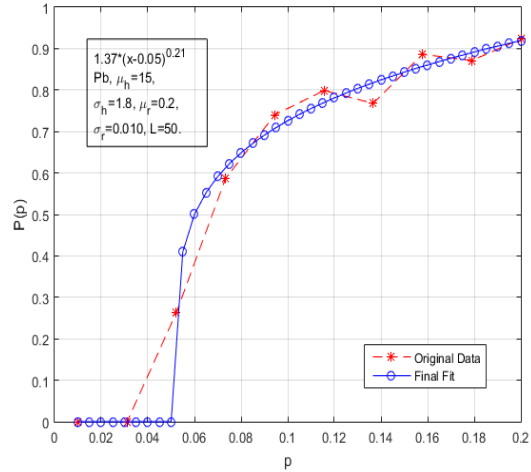


Grafico 2 El resultado del ajuste $P(p) = b(p - pc)^\beta$ para los parámetros de entrada: $\mu_h=15$, $\mu_r=0.2$, $\sigma_h=1.8$ y $\sigma_r=0.01$ es: $b = 1.37$, $pc = 0.052$, $\beta = 0.21$.

En el gráfico 2, podemos observar el valor de los datos originales en línea roja, mientras que la línea con círculos azules denota el ajuste de los datos mediante el Fit [25]. Se realizan varios cálculos con varias distribuciones en σ_r , ya que, para nuestro caso de estudio, es importante conocer qué tanto afecta a la percolación esta variación en el μ_r de los grosores (radios) desuniformes de los nanotubos en la percolación y conducción del material.

En la tabla 1, se muestran los resultados de su probabilidad crítica (pc), con desviaciones (σ_r) que van desde 0.001 hasta 0.15, con tamaño de la rejilla de $L=50 \times 50 \times 50$, longitud del cilindro $\mu_h=15$ y su desviación $\sigma_h=1.8$ y con un radio $\mu_r=0.2$.

σ_r	Pc
0.001	0.051
0.002	0.051
0.003	0.051
0.004	0.051
0.005	0.051
0.006	0.051
0.007	0.051

0.008	0.051
0.009	0.052
0.01	0.052
0.011	0.052
0.012	0.052
0.013	0.052
0.014	0.052
0.015	0.052

De los resultados de la tabla 1, observamos que hay un cambio significativo a partir del valor de 0.009, valor donde los resultados comienzan a tener un valor constante de 0.052, para los parámetros descritos en la tabla.

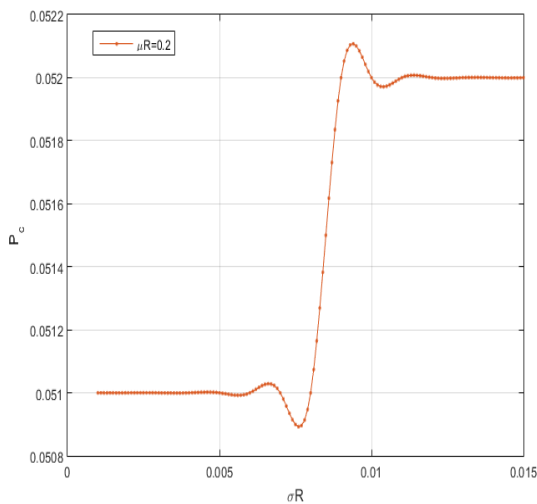


Gráfico 3. - Comportamiento de los valores de P_c , para un intervalo de desviaciones de $\sigma_r = 0.001$ hasta $\sigma_r = 0.015$ cuando: $\mu_h = 15$, $\sigma_h = 1.8$ y $\mu_r = 0.2$.

En el gráfico 3, podemos observar que hay un cambio en la probabilidad crítica cuando el error o desviación σ_r es más grande cuando se pretende crear nanotubos de 0.2 nanómetros de grosor.

Por su parte, la probabilidad crítica es estable cuando existe una desviación pequeña hasta el valor de 0.009 cuando el error o desviación comienza a ser mayor.

Por último realizamos varias pruebas en este mismo intervalo de variación ($\sigma_r = 0.001$ hasta $\sigma_r = 0.015$) con valores fijos para $\mu_h = 15$ y $\sigma_h = 1.8$ pero considerando varios $\mu_r = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ y 1 . El comportamiento para estas variaciones se muestra en la gráfica de la figura 10.

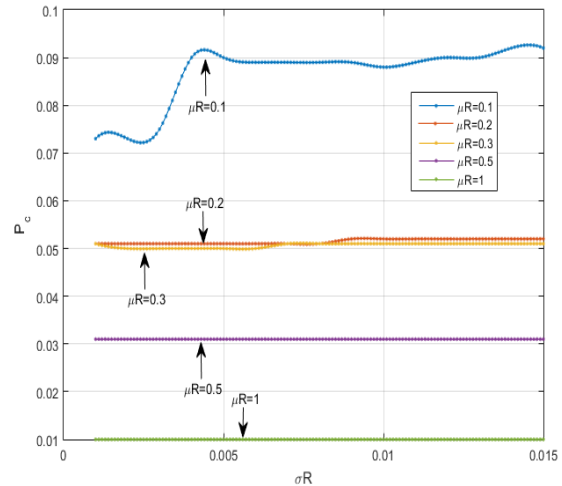


Gráfico 4 Se grafican diferentes desviaciones de grosor (σ_r) para los valores de valores $\mu_r = 0.1$, $\mu_r = 0.2$, $\mu_r = 0.3$, $\mu_r = 0.5$ y $\mu_r = 1$.

Podemos observar, de la figura 10, que, para diferentes valores de μ_r , la probabilidad crítica P_c se mantiene más estable cuando el valor de los grosores de los cilindros es mayor, sin importar la desviación o error que se le asigne al generar los nanotubos en la simulación, esto a partir de grosores de radio aproximadamente iguales o mayores a 0.5 nanómetros.

10. Conclusiones

Con el software desarrollado se ha logrado obtener la probabilidad crítica que nos permite estudiar los fenómenos en materiales con nano-estructura (nanotubos), a partir de simulaciones que arrojan

resultados aproximados a los reales. Además, utilizando la distribución normal y con base en los resultados, pudimos corroborar en nuestras pruebas que la desviación σ , aplicada para efectos de crear nanotubos con diferentes desviaciones en sus grosores afecta a la percolación de las estructuras y por lo tanto en la conducción de la corriente en ese medio material.

Referencias

- [1] Khosravian, N., Rafii-Tabar, H. Computational modelling of a non-viscous fluid flow in a multi-walled carbon nanotube modelled as a Timoshenko beam. *Nanotechnology*. 2008, 19(27), 275703.
- [2] Jiménez-Suárez, A., Moriche, R., Prolongo, S. G., Ureña, A., Gaztelumendi, I., Chapartegui, M., Flórez, S. Efecto sinérgico en la monitorización de multiescalares por adición simultánea de nanorrefuerzos en la matriz y sobre el refuerzo. *Materiales Compuestos*. 2018, 2(2), 81-85.
- [3] Nguyen, C.V., Ye, Q., Meyyappan, M. Carbon nanotube tips for scanning probe microscopy: fabrication and high aspect ratio nanometrology. *Measurement Science and Technology*, 2005, 16(11), 2138.
- [4] Demoustier, S., Minoux, E., Le Baillif, M., Charles, M., Ziaei, A. Review of two microwave applications of carbon nanotubes: nano-antennas and nano-switches. *Comptes Rendus Physique*. 2008, 9(1), 53-66.
- [5] Attiya, A.M. Lower frequency limit of carbon nanotube antenna. *Progress In Electromagnetics Research*. 2009, 94, 419-433.
- [6] Otero, T.F. Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. *Revista Iberoamericana de polímeros*. 2003, 4(4), 1-50.
- [7] Morales, N. J., Avérous, L., Candal, R., Rubiolo, G., Goyanes, S. Pinturas conductoras a base de poliuretano termoplástico biobased y nanotubos de carbono. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2015, 16(6), 280-287.
- [8] Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., Galiotis, C. Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in polymer science*, 2010, 35(3), 357-401.
- [9] Poorteman, M., Traianidis, M., Bister, G., Cambier, F. Colloidal processing, hot pressing and characterisation of electroconductive MWCNT-alumina composites with compositions near the percolation threshold. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009, 29(4), 669-675.
- [10] Singh, A.K., Kumar, V., Briere, T.M., Kawazoe, Y. Cluster assembled metal encapsulated thin nanotubes of silicon. *Nano Letters*. 2002, 2(11), 1243-1248.
- [11] Oku, T., Narita, I. Calculation of H₂ gas storage for boron nitride and carbon

- nanotubes studied from the cluster calculation. *Physica B: Condensed Matter*. 2002, 323(1-4), 216-218.
- [12] Singh, A.K., Briere, T.M., Kumar, V., Kawazoe, Y. Magnetism in transition-metal-doped silicon nanotubes. *Physical review letters*, 2003, 91(14), 146802.
- [13] Vigolo, B., Coulon, C., Maugey, M., Zakri, C., Poulin, P. An experimental approach to the percolation of sticky nanotubes. *Science*. 2005, 309(5736), 920-923.
- [14] Cheng, H.M., Li, F., Sun, X., Brown, S.D.M., Pimenta, M.A., Marucci, A., Dresselhaus, M.S. Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons. *Chemical Physics Letters*. 1998, 289(5-6), 602-610.
- [15] Zheng, H., Zhou, Y. A novel cuckoo search optimization algorithm based on Gauss distribution. *Journal of Computational Information Systems*. 2012, 8(10), 4193-4200.
- [16] Pimenta, M.A., Marucci, A., Empedocles, S.A., Bawendi, M.G., Hanlon, E.B., Rao, A.M., Dresselhaus, M.S. Raman modes of metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*. 1998, 58(24), R16016.
- [17] Hammersley, J.M. Percolation processes: Lower bounds for the critical probability. *The Annals of Mathematical Statistics*. 1957, 28(3), 790-795.
- [18] Pfeifer, S., Park, S. H., Bandaru, P. R. Analysis of electrical percolation thresholds in carbon nanotube networks using the Weibull probability distribution. *Journal of applied physics*. 2010, 108(2), 024305.
- [19] Burlak, G., & Medina-Angel, G. The Optimization at Studying of Electrical Conductivity in the Dielectric Nanocomposites with Disordered Nanotubes. *Progress In Electromagnetics Research*. 2018, 74, 77-82.
- [20] Ceballos, F.J. *Enciclopedia de microsoft visual c# - 4a ed*, Ra-Ma Editorial, S.A., 2014.
- [21] Venkataraman, P. *Applied optimization with MATLAB programming*. John Wiley & Sons. 2009.
- [22] Zhao, X.B., Ji, X.H., Zhang, Y.H., Zhu, T.J., Tu, J.P., Zhang, X.B. Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites. *Applied Physics Letters*. 2005, 86(6), 062111.
- [23] Diaz, O.O., Aguiar, J.A., Carreño, L.L., Pérez, F., Roa-Rojas, J., Téllez, D.L. No universalidad del transporte eléctrico en compósitos. *Revista Colombiana de Física*. 2003, 35(2), 287-290.
- [24] Coleman, T.F., Li, Y. On the convergence of interior-reflective Newton methods for nonlinear minimization subject to bounds. *Mathematical programming*. 1994, 67(1-3), 189-224.
- [25] Marquardt, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear

parameters. *Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics*. 1963, 11(2), 431-441.