ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1996
Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 79 GEOCHRONOMETRIA 13 Nr kol. 1330

Andrzej BLUSZCZ

# EXPONENTIAL FUNCTION FITTING TO TL GROWTH DATA AND SIMILAR APPLICATIONS

**Summary**. This work brings about a very effective and fast algorithm for fitting exponential function $y(x) = a_1 + a_2 \cdot e^{a_3 \cdot x}$ to results of measurements. This function may be applied to a number of cases where one quantity depends exponentially on another. Particular examples are a build up of a thermoluminescence signal with an absorbed dose of ionizing radiation or an activity of a single decaying radioisotope. Estimators of the three parameters are obtained by the least square method assuming the normal probability distribution of measurement errors while the high effectiveness and speed of the algorithm is secured by the reduction to a one-dimension (or one free parameter) problem without the loss of accuracy or generality.

# DOPASOWANIE FUNKCJI WYKŁADNICZEJ DO WZROSTU TL I PODOBNE ZASTOSOWANIA

**Streszczenie**. W pracy przedstawiono bardzo efektywny i szybki algorytm dopasowania krzywej wykładniczej $y(x) = a_1 + a_2 \cdot e^{a_3 \cdot x}$ do wyników eksperymentalnych. Funkcja może być wykorzystana w wielu przypadkach, gdy jedna wielkość zależy wykładniczo od drugiej. Szczególnymi przykładami są wzrost termoluminescencji z dawką pochłoniętą promieniowania jonizującego lub zanik aktywności pojedyńczego radioizotopu.
Estymatory trzech parametrów otrzymywane są metodą najmniejszych kwadratów przy założeniu normalnego rozkładu błędów pomiarowych, a wysoką skuteczność i szybkość algorytmu zapewnia redukcja problemu do jednego wymiaru (jednego swobodnego parametru) bez utraty dokładności lub ogólności.

# 1. Introduction

The presented work contributes to the series of papers (Rendel, 1985; Berger, Hunter, 1986; Franklin, 1986; Berger et al., 1987; Bluszcz, 1988; Grün, McDonald, 1989; Brumby, 1992a) regarding the problem of fitting the saturating exponent function to a growth of thermoluminescence (TL) with an absorbed dose of ionizing radiation in the TL dating method. This also concerns other similar dating methods, such as OSL (optically stimulated luminescence) or ESR (electron spin resonance). The same algorithm may be also applied to other problems where an exponential function is fitted to results of measurements.

Unlike the other proposed algorithms this one takes advantage of the transformation of an independent variable, rather than a dependent one, thus accelerating the computation procedure but not disturbing the correct value of the $\chi^2$ (Sum–of–Squares) function.

It should be also emphesized that the weighing values, or errors, may be arbitrary set to follow any assumptions made about the dependence of errors on measured signal values so a, so called (Berger et al., 1987) quasi–likelihood method may implement the presented algorithm as well. The problem of choosing the global minimum of the $\chi^2$ function among multiple local minima is also significantly simplified with this approach because a one–dimensional space of one free parameter can be easily searched in a reasonable range for all local minima.

# 2. Fitting saturated exponent to data points

The procedure described below applies to a case when the relation between the measured signal (for example: TL, OSL or ESR) and the absorbed dose is given by a saturated exponential function (rewritten here in a form more suitable for the above mentioned purpose):

$$y(x) = a_1 - a_2 \cdot e^{-a_3 \cdot x}, \tag{1}$$

where: $y$ — the measured signal (TL, for example); $x$ — independent variable (e.g., the absorbed dose); $a_1$, $a_2$, $a_3$ — adjustable parameters (for TL measurements: $a_1$ — signal saturation level specific to the dated material; $a_1 - a_2$ — initial signal level dependent on its age; $a_2 \cdot a_3$ — the initial TL growth rate). In a case when the function describes a saturated exponential growth $a_1$, $a_2$ and $a_3$ are positive and $a_1 > a_2$.

$x$ is assumed to be an independent variable and known without error. Signal intensity $y$ is a dependent variable, measured with a known error which, generally, may depend on an $x$ value or follow an arbitrary assumption. It is only assumed that the error assigned to each $y$ value obeys a normal distribution.

Then, the best fit (in view of a maximum-likelihood method) of the function (1) to the set of experimental data $x_i$, $y_i$, $i = 1, \ldots, n$, may be defined as one minimizing the Sum-of-Squares function:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} \left[ \frac{y_i - a_1 + a_2 \cdot e^{-a_3 \cdot x_i}}{\sigma_i} \right]^2, \tag{2}$$

where: $\sigma_1, \ldots, \sigma_n$ are errors assigned to $y_i$'s.

Parameters values must satisfy the set of differential equations:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_1} = 0 \tag{3}$$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_2} = 0 \tag{4}$$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_3} = 0 \tag{5}$$

It is possible to reduce the number of equations by subsequent substitutions, leaving only one "free" parameter $a_3$ and two others dependent on it and data point values. Calculating the three partial derivatives one can obtain the equivalent set of equations

$$-2 \cdot (a_2 \cdot S_{xyax} + a_2 \cdot C \cdot S_{xax} + a_2^2 \cdot S_{xaxx}) = 0 \tag{6}$$

$$-2 \cdot (S_{yax} - C \cdot S_{ax} + a_2 \cdot S_{axx}) = 0 \tag{7}$$

$$-2 \cdot (S_y - C \cdot S_w + a_2 \cdot S_{ax}) = 0, \tag{8}$$

where:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

$$S_w = \sum_{i=1}^{n} w_i$$

$$S_y = \sum_{i=1}^{n} w_i \cdot y_i$$

$$S_{ax} = \sum_{i=1}^{n} w_i \cdot e^{-a_3 \cdot x_i}$$

$$S_{xax} = \sum_{i=1}^{n} w_i \cdot x_i \cdot e^{-a_3 \cdot x_i}$$

$$S_{yax} = \sum_{i=1}^{n} w_i \cdot y_i \cdot e^{-a_3 \cdot x_i}$$

$$S_{xyax} = \sum_{i=1}^{n} w_i \cdot x_i \cdot y_i \cdot e^{-a_3 \cdot x_i}$$

$$S_{axx} = \sum_{i=1}^{n} w_i \cdot e^{-2 \cdot a_3 \cdot x_i}$$
$$S_{xaxx} = \sum_{i=1}^{n} w_i \cdot x_i \cdot e^{-2 \cdot a_3 \cdot x_i}$$

Last two equations in the set (7 & 8) are linear in $a_1$ and $a_2$ giving:

$$a_1 = \frac{S_y \cdot S_{axx} - S_{ax} \cdot S_{yax}}{S_w \cdot S_{axx} - S_{ax}^2} \quad (9)$$
$$a_2 = -\frac{S_w \cdot S_{yax} - S_y \cdot S_{ax}}{S_w \cdot S_{axx} - S_{ax}^2} \quad (10)$$

This is equivalent to the transformation of the independent variable made in the following way. Having set the parameter $a_3$ value one can transform $x$'s into $t$'s:

$$t_i = e^{-a_3 \cdot x_i} \quad (11)$$

The (9) and (10) formulae may be alternatively derived from a linear model

$$y = a_1 - a_2 \cdot t \quad (12)$$

The $\chi^2$ may be treated now as a function of one parameter only (namely $a_3$) and minimization is much simpler. However, instead of minimizing the $\chi^2$ function one can put back (9) and (10) into (6–8) and solve the numerically simpler problem of finding the root of the equation:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_3} = -2 \cdot (a_2 \cdot S_{xyax} + a_2 \cdot a_1 \cdot S_{xax} + a_2^2 \cdot S_{xaxx}) = 0 \quad (13)$$

The left side of (6) is a function of only one parameter $a_3$ (while $a_1$ and $a_2$ are given by (9) and (10)) and excluding the trivial case $a_2 = 0$ one can transform the problem into finding the zero of the function:

$$f(a_3) = S_{xyax} + a_1 \cdot S_{xax} + a_2 \cdot S_{xaxx} \quad (14)$$

The zero of the function (14) can be numerically found to an arbitrary preset accuracy with an aid of a simple algorithm (a Newton's algorithm for example). After the parameter $a_3$ is found, the other two (i.e., $a_1$ and $a_2$) are calculated according to (9) and (10). These values define the minimum of the $\chi^2$ function and are the estimators of parameters of the function (1) fitting experimental data.

# 3. Assessment of variances and covariances of parameters

Variances of parameters estimators can be found through a curvature matrix ()Bevington, Robinson, 1992) $\alpha$ and its inverse error matrix $\epsilon$. The curvature matrix $\alpha$ is symmetrical and defined as follows:

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2\chi^2}{\partial a_i \partial a_j} \tag{15}$$

The inverse matrix $\epsilon$ (called the error or covariance matrix) contains estimator's variances as diagonal elements and their covariances as off–diagonal elements.

$$\begin{aligned}
\sigma_{a_1}^2 &= \epsilon_{11} \\
\sigma_{a_2}^2 &= \epsilon_{22} \\
\sigma_{a_3}^2 &= \epsilon_{33} \\
\sigma_{a_1 a_2} &= \epsilon_{12} \\
\sigma_{a_1 a_3} &= \epsilon_{13} \\
\sigma_{a_2 a_3} &= \epsilon_{23}
\end{aligned}$$

This work was financially supported by the KBN grant PB733/P2/92/02.

# References

Rendell H. M., 1985, Problems with linear regression as applied to TL data. Ancient TL 3, pp. 6–9.

Berger G. W., Huntley D. J., 1986, Linear regression of TL data. Ancient TL 4, pp. 26–29.

Franklin A.D., 1986, Extrapolation errors in linear regression. Ancient TL 4, pp. 31–35.

Berger G. W., Lockhart R. A., Kuo J., 1987, Regression and error analysis applied to the dose–response curves in thermoluminescence dating. Nucl. Tracks Meas., vol. 13, no. 4, pp. 177–184.

Bluszcz A., 1988, The Monte-Carlo experiment with the least squares methods of line fitting. Nucl. Tracks Radiat. Meas., vol. 14, nos. 1/2, pp. 355-360.

Brumby S., 1989, Exchange of comments on the simplex algorithm culminating in quadratic convergence and error estimation. J. Anal. Chem., 61, pp. 1783-1786.

Philips G. R., Eyring E. M., 1989, Exchange of comments on the simplex algorithm culminating in quadratic convergence and error estimation. J. Anal. Chem., 61, pp. 1786-1787.

Grün R., MacDonald D. M., 1989, Non-linear fitting of TL/ESR dose-response curves. Appl. Radiat. Isot., vol. 40, no. 10-12, pp. 1077-1080.

Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Numerical Recipes in Pascal. The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, 1990.

Brumby S., 1992, ESR spectrum simulation: the simplex algorithm with quadratic convergence and error estimation. Applied Spectroscopy, vol. 46, no. 1, pp. 176-178.

Brumby S., 1992, Regression analysis of ESR/TL dose-response data. Nucl. Tracks Radiat. Meas., vol. 20, no. 4, pp. 595-599.

Bevington P. R., Robinson D.K., 1992, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences (second edition). McGraw-Hill, Inc.

## Streszczenie

Praca jest uzupełnieniem szeregu artukułów (Rendel, 1985; Berger, Hunter, 1986; Franklin, 1986; Berger et al., 1987; Bluszcz, 1988; Grün, McDonald, 1989; Brumby, 1992a) dotyczących zagadnienia dopasowania funkcji wykładniczej $y(x) = a_1 + a_2 \cdot e^{a_3 \cdot x}$ do pomiarów wzrostu termoluminescencji (TL) z dawką pochłoniętą promieniowania jonizującego w metodzie datowania TL. Dotyczy to również innych podobnych metod takich, jak OSL (optycznie stymulowana luminescencja) lub EPR (elektronowy rezonans paramagnetyczny). Tę samą funkcję można wykorzystać i w innych przypadkach wykładniczej zależności między mierzonymi wielkościami, na przykład przy pomiarach zaniku aktywności preparatu promieniotwórczego w obecności tła.

W pracy przedstawiono bardzo efektywny i szybki algorytm dopasowania takiej krzywej wykładniczej do wyników eksperymentalnych.

Estymatory trzech parametrów otrzymywane są metodą najmniejszych kwadratów, przy założeniu normalnego rozkładu błędów pomiarowych, a wysoką skuteczność i szybkość algorytmu zapewnia redukcja problemu do jednego wymiaru (jednego swobodnego parametru) bez utraty dokładności lub ogólności.

Algorytm wykorzystuje transformację zmiennej niezależnej, a nie zmiennej zależnej, jak wiele dotąd proponowanych, co daje przyspieszenie obliczeń bez zniekształcenia właściwej wartości funkcji $\chi^2$ (sumy kwadratów).

Należy podkreślić, że wartości wag lub błędów mogą być arbitralnie dobierane tak, by odpowiadać dowolnej hipotezie o zależności błędów od wartości mierzonej. W ten sposób proponowany algorytm może być również wykorzystany przez tzw. metodę „quasi–likelihood", proponowaną w (Berger et al., 1987) Wykorzystanie algorytmu upraszcza też w znaczny sposób rozwiązanie problemu wielokrotnych minimów lokalnych. Jednowymiarową przestrzeń jednego swobodnego parametru można łatwo przeszukać w rozsądnym zakresie na obecność lokalnych minimów.