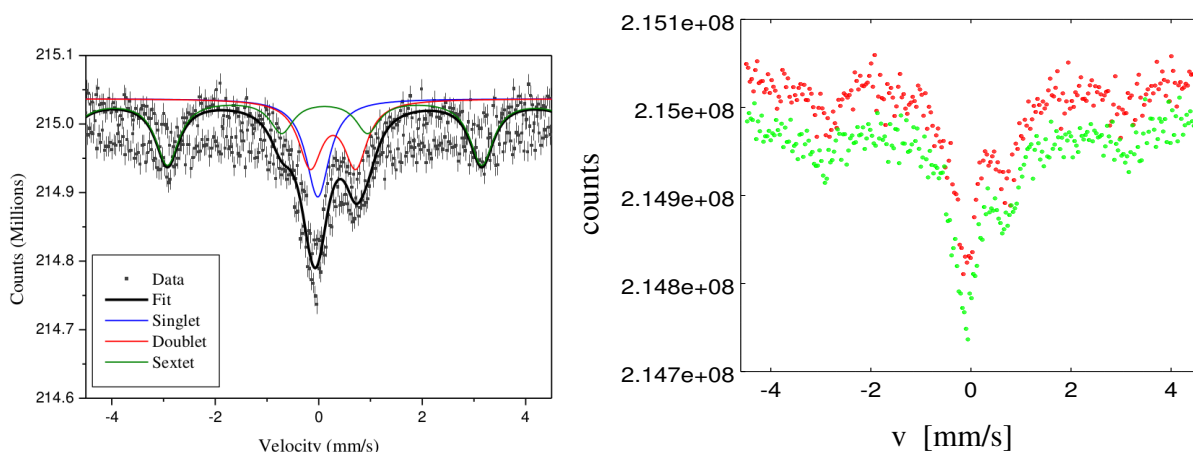


# Fitování polského měření

Tomáš Opatrný

12. února 2020

Zpráva z polského měření [1] uvádí obrázek (obr. 1 vlevo), ve kterém jsou zřetelně odlišitelné dvě datové řady - jedna s vyššími hodnotami a druhá s nižšími. Podrobnější zkoumání (obrázek v pdf převedl J. Fiurášek do formátu eps, ze kterého lze odečíst číselné hodnoty souřadnic) ukazuje, že se střídavě liší liché a sudé datové body. Toto je vidět na obr. 1 vpravo (příslušné datové hodnoty uvádím na konci tohoto dokumentu). Nejjednodušším vysvětlením tohoto chování může být artefakt způsobený např. zaokrouhlovací chybou při časoměře a načítání dat do jednotlivých kanálů v daném spektrometru. Pokud by se šířka časového okna u sudých a lichých kanálů lišila o cca čtvrt promile, nezpůsobilo by to téměř žádnou pozorovatelnou změnu u moessbauerovských měření s dostatečně velkým efektem (jednotky až desítky procent) a nižším počtem countů v kanálu (jednotky či desítky milionů). V tomto případě se ale jedná o měření s velmi malým efektem (cca jedno promile) a vysokým počtem countů v kanále (dvě stě milionů), takže rozdíl čtvrt promile je jasně rozeznatelný.

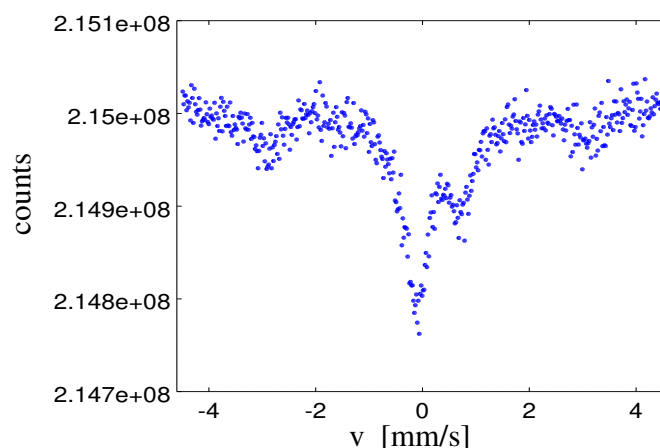


Obrázek 1: Levý panel: obrázek ze zprávy [1], pravý panel: data odečtená z obrázku vlevo a barevně odlišené liché (červené) a sudé (zelené) body.

Tento artefakt lze odstranit posunutím hodnot v lichých kanálech o 25 764 countů dolů a v sudých o 25 764 countů nahoru. Ve výsledku dostaneme obr. 2.

Takto upravená data lze fitovat vhodnými křivkami. Podobně jako v případě dat naměřených J. Navaříkem jsem použil celkem 14 parametrů: tři z nich odpovídaly kvadraticky prohnutému pozadí, tři singletu, čtyři dubletu a čtyři sextetu. Výsledný obrázek je na obr. 3 spolu s fitem dat J. Navaříka.

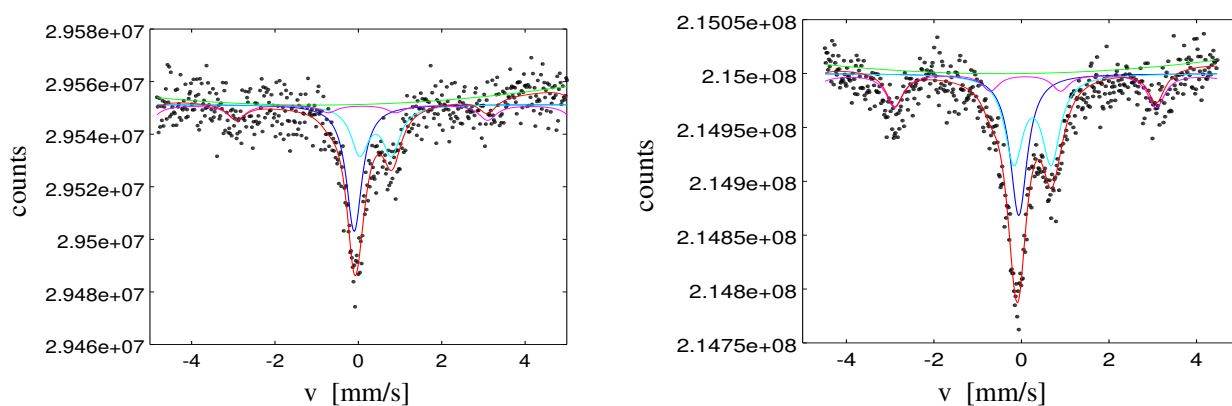
Výsledný fit má v případě dat J. Navaříka následující parametry: Pozadí:  $y = a + bv + cv^2$ , kde  $a = 2.9551 \times 10^7$ ,  $b = 4.0459 \times 10^2$  s/mm,  $c = 1.9666 \times 10^2$  s<sup>2</sup>/mm<sup>2</sup>. Singlet: střed  $(-0.0999 \pm 0.048)$  mm/s, pološířka  $(0.22884 + 0.045 - 0.049)$  mm/s, amplituda  $(4.8282 + 0.65 - 0.75) \times 10^4$ . Dublet: střed 0.41432 mm/s, vzdálenost 0.76181 mm/s, pološířka jednoho píku  $(0.258 + 0.070 - 0.075)$  mm/s, amplituda  $(1.79 + 0.38 - 0.45) \times 10^4$ . Sextet (šest Lorentzů, fialová): střed 0.087365 mm/s, vzdálenost druhého a pátého píku 6.0241 mm/s, pološířka jednoho píku  $(0.25 + 1.4 - 1.9)$  mm/s, amplituda druhého a pátého píku  $(5.86 + 3.2 - 4.2) \times 10^3$ . Vzdálenosti ostatních píků jsou ve stejném poměru jako v článku v Nature Comm., amplitudy píků jsou v poměrech 3:2:1 (první:druhý:třetí). Optimální



Obrázek 2: Data ze zprávy [1] po odstranění artefaktu nerovnováhy mezi lichými a sudými kanály.

hodnota  $\chi^2$  byla 614, neurčitosti byly odhadnuty tak, že se každý parametr měnil při zafixovaných ostatních hodnotách tak, až  $\chi^2$  vzrostl o cca 30 (odpovídá jedné směrodatné odchylce). Výsledné plochy pod křivkami jednotlivých komponent jsou singlet ( $38 \pm 9$ )%, dublet ( $32 \pm 9$ )%, sextet ( $30 \pm 9$ )%.

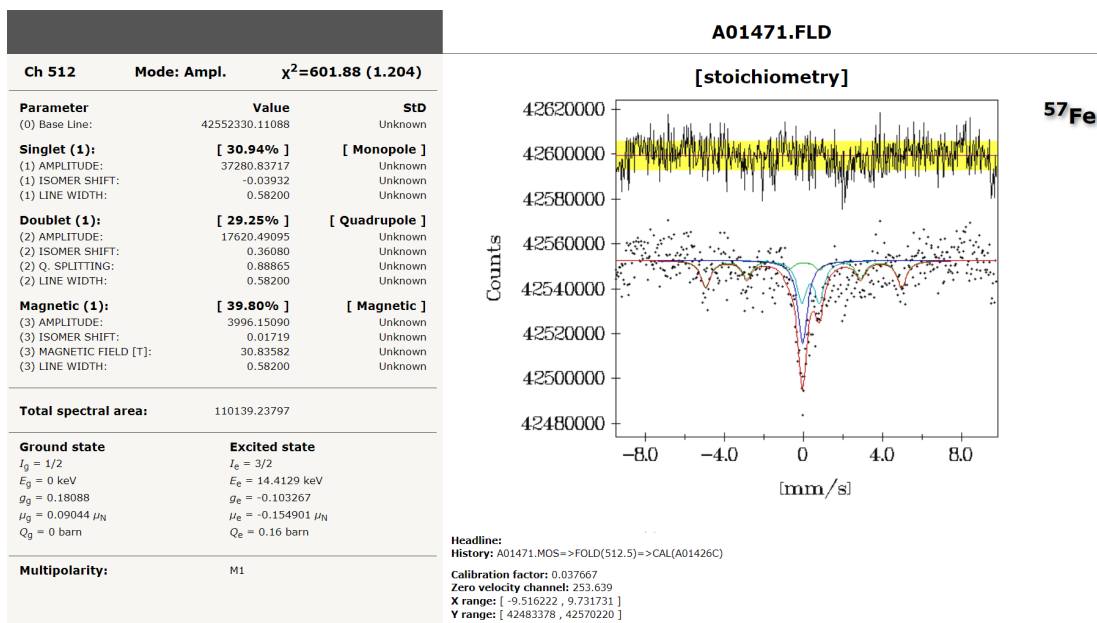
V případě polského měření jsou hodnoty následující: Pozadí:  $y = a + bv + cv^2$ , kde  $a = 2.150 \times 10^8$ ,  $b = 6.63 \times 10^2$  s/mm,  $c = 2.003 \times 10^1$  s<sup>2</sup>/mm<sup>2</sup>. Singlet: střed ( $-0.062 \pm 0.045$ ) mm/s, pološířka ( $0.236 + 0.045 - 0.049$ ) mm/s, amplituda ( $1.32 + 0.17 - 0.75$ )  $\times 10^5$ . Dublet: střed ( $0.253 \pm 0.055$ ) mm/s, vzdálenost ( $0.85 \pm 0.10$ ) mm/s, pološířka jednoho píku ( $0.252 + 0.045 - 0.040$ ) mm/s, amplituda ( $7.9 + 1.2 - 0.95$ )  $\times 10^4$ . Sextet střed ( $0.09 + 0.09 - 0.11$ ) mm/s, vzdálenost druhého a pátého píku ( $5.97 + 0.25 - 0.18$ ) mm/s, pološířka jednoho píku ( $0.237 + 0.85 - 0.60$ ) mm/s, amplituda druhého a pátého píku ( $4.03 + 1.1 - 0.95$ )  $\times 10^4$ . Vzdálenosti ostatních píků jsou ve stejném poměru jako v článku v Nature Comm., amplitudy píků jsou v poměrech 3:2:1 (první:druhý:třetí). Optimální hodnota  $\chi^2$  byla 455, neurčitosti byly odhadnuty tak, že se každý parametr měnil při zafixovaných ostatních hodnotách tak, až  $\chi^2$  vzrostl o cca 30 (odpovídá jedné směrodatné odchylce). Výsledné plochy pod křivkami jednotlivých komponent jsou singlet ( $24.2 \pm 3.4$ )%, dublet ( $31.1 \pm 4.3$ )%, sextet ( $44.6 \pm 7.6$ )%.



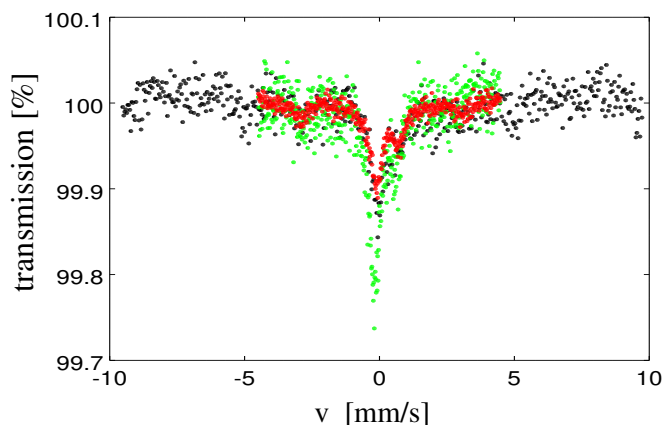
Obrázek 3: Fitování Moessbauerovských dat prezentovaných J. Navaříkem na AS PŘF (levý panel) a dat z polského měření [1] (pravý panel). Pozadí - zelená křivka, singlet tmavě modrá, dublet světle modrá, sextet fialová, výsledný fit červená.

Jak je vidět, tyto hodnoty jsou kompatibilní v rámci odhadované nepřesnosti. Zajímavé je též srovnání s daty dohledanými J. Pechouškem [2], která by dle označení (10% Fe RT) mohla odpovídat vzorku z původního článku [3], viz obr. 4 (výstup získaný od kolegy). V tomto případě dává fit s volnými parametry všech tří komponent zastoupení sextetu cca 40%, což je v dobré shodě se zde uvedeným fitem polského měření ( $44.6 \pm 7.6$ )%.

Pro vizuální srovnání uvádím i překryv dat ze zprávy J. Pechouška, z měření J. Navaříka a z polského měření v procentní škále na obr. 5.



Obrázek 4: Původní fitování dat A01471 ze zprávy doc. Pechouška [2].



Obrázek 5: Překryv dat ze vzorku A01471 (černá), z měření J. Navaříka (zelená) a z polského měření (červená).

## Reference

- [1] M. Kadziolka-Gawel, *Final report for Palacky University Olomouc, Czech Republic* (2020) <https://www.upol.cz/univerzita/uredni-deska/dokumenty/nat-comm-2016/>
- [2] J. Pechoušek *Vyjádření k žádosti o posouzení shodnosti Mössbauerových spekter*. [https://www.prf.upol.cz/fileadmin/userdata/PrF/Aktuality/2019/NatComm-vyjadreni-Pechousek\\_1.pdf](https://www.prf.upol.cz/fileadmin/userdata/PrF/Aktuality/2019/NatComm-vyjadreni-Pechousek_1.pdf)
- [3] Tuček et al., *Air-stable superparamagnetic metal nanoparticles entrapped in graphene oxide matrix*. *Nature Communications* 7:12879—DOI: 10.1038/ncomms12879 (2016).

### Výchozí data získaná z obrázku [1], liché datové body

|           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 215049316 | 215045053 | 215029194 | 215032286 | 215018190 | 215042413 | 215052400 | 215027580 | 215029496 |
| 215029932 | 215017156 | 215020830 | 215037713 | 215016426 | 215030965 | 215023470 | 215019066 | 214998511 |
| 215012172 | 215006881 | 215042560 | 215038304 | 215023029 | 215033015 | 215012022 | 215005561 | 215023029 |
| 215013925 | 215008350 | 215022150 | 215026554 | 215014812 | 215025677 | 215008497 | 215008203 | 215021126 |
| 215015541 | 215000272 | 214991318 | 214966653 | 214999543 | 215015541 | 214998952 | 214993525 | 214968416 |
| 214987793 | 214966653 | 214974435 | 214995286 | 214982069 | 214976781 | 215008645 | 215001742 | 215009080 |
| 215015985 | 215013925 | 215011138 | 215014074 | 215019363 | 214997632 | 215039771 | 215030079 | 215020387 |
| 215035952 | 215024790 | 215024061 | 215026110 | 215028168 | 215035803 | 215049899 | 215023470 | 215059444 |
| 214996165 | 215012319 | 215036976 | 215010694 | 215009227 | 214980011 | 215026554 | 215016279 | 215022150 |
| 215011138 | 214990286 | 215001159 | 215023470 | 215038009 | 215011434 | 215015106 | 214998658 | 214992787 |
| 215003062 | 215005561 | 215012022 | 215007169 | 215000716 | 215024790 | 215020387 | 215014368 | 214990580 |
| 215016132 | 214975755 | 215000716 | 214994401 | 214979132 | 214956076 | 214968269 | 214976051 | 214961217 |
| 214954756 | 214961955 | 214931852 | 214920110 | 214939487 | 214959609 | 214912623 | 214903219 | 214901464 |
| 214895445 | 214844056 | 214840382 | 214810723 | 214830542 | 214823795 | 214831280 | 214829075 | 214835684 |
| 214875331 | 214895149 | 214913058 | 214937429 | 214919373 | 214939634 | 214950205 | 214946539 | 214933910 |
| 214938020 | 214944481 | 214949917 | 214929508 | 214937723 | 214927302 | 214907187 | 214926719 | 214891477 |
| 214919373 | 214927449 | 214888541 | 214946539 | 214917462 | 214958871 | 214952853 | 214982069 | 214967530 |
| 214964448 | 214986029 | 214979282 | 215006734 | 214975755 | 214986473 | 215001742 | 214994845 | 215009670 |
| 215002766 | 214993819 | 215006734 | 214998805 | 215003356 | 215019363 | 215032721 | 215013786 | 215012458 |
| 215022297 | 215041091 | 215008645 | 214975755 | 215015985 | 214993081 | 215006881 | 215050932 | 214998658 |
| 215007316 | 215000569 | 215017156 | 215013786 | 215024496 | 215034188 | 215009670 | 215009818 | 215007464 |
| 215015836 | 215025087 | 215030818 | 215002036 | 215024061 | 215017305 | 215023029 | 215014812 | 215008497 |
| 215013639 | 215017746 | 215018625 | 214979429 | 214984127 | 215003209 | 215035369 | 214992197 | 214999831 |
| 214965480 | 214997485 | 214993221 | 214993525 | 215016279 | 215010694 | 215013492 | 214980306 | 214985743 |
| 215026848 | 215037123 | 215011138 | 214990580 | 215002913 | 215014812 | 215020536 | 215007760 | 215024357 |
| 215015985 | 215024790 | 215051809 | 215020683 | 215027144 | 215040797 | 215031252 | 215013195 | 215029496 |
| 215007030 | 215058124 | 215041526 | 215027874 | 215001010 | 215025087 | 215028759 | 215021126 | 215022740 |
| 215026848 | 215024790 | 215040650 | 215037123 | 215037713 | 215038304 |           |           |           |

### Výchozí data získaná z obrázku [1], sudé datové body

|           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 214984127 | 214993525 | 214987350 | 214985743 | 215004676 | 214964013 | 214984127 | 214972967 | 214990727 |
| 214961068 | 214967235 | 214967235 | 214973403 | 214962685 | 214970613 | 214968416 | 214985743 | 214974287 |
| 214968999 | 214981479 | 214954903 | 214977075 | 214960782 | 214961217 | 214986029 | 214950205 | 214956370 |
| 214958577 | 214941250 | 214968999 | 214969737 | 214943899 | 214958142 | 214973550 | 214962249 | 214946686 |
| 214949473 | 214935962 | 214933469 | 214933910 | 214951237 | 214939193 | 214922604 | 214914379 | 214919077 |
| 214951819 | 214937576 | 214940224 | 214949770 | 214962396 | 214975017 | 214970023 | 214940521 | 214969440 |
| 214969589 | 214935083 | 214951090 | 214964889 | 214968120 | 214959462 | 214960488 | 214977665 | 214968269 |
| 214969293 | 214977371 | 214952853 | 214964742 | 214981043 | 214974574 | 214967826 | 214959166 | 214956517 |
| 214993525 | 214964742 | 214981626 | 214963128 | 214967088 | 214958281 | 214938167 | 214981043 | 214956666 |
| 214953583 | 214975460 | 214974723 | 214936699 | 214990876 | 214959166 | 214958871 | 214985447 | 214949473 |
| 214950795 | 214957995 | 214977518 | 214961808 | 214976051 | 214953000 | 214932737 | 214943161 | 214966949 |
| 214941103 | 214920546 | 214950646 | 214934642 | 214925105 | 214933616 | 214931270 | 214919520 | 214925391 |
| 214925981 | 214933025 | 214878560 | 214870928 | 214872099 | 214832018 | 214840235 | 214850664 | 214819826 |
| 214791052 | 214788698 | 214772258 | 214767411 | 214748617 | 214736579 | 214788698 | 214783417 | 214810872 |
| 214808526 | 214820121 | 214867401 | 214851837 | 214849780 | 214886926 | 214878701 | 214908072 | 214880906 |
| 214885318 | 214882817 | 214896766 | 214883399 | 214873715 | 214868721 | 214856971 | 214861669 | 214880612 |
| 214865637 | 214877823 | 214888835 | 214881350 | 214885457 | 214890745 | 214909098 | 214930238 | 214921431 |
| 214934936 | 214943602 | 214952704 | 214954903 | 214958142 | 214919077 | 214951819 | 214967530 | 214959315 |
| 214940815 | 214949770 | 214933173 | 214963866 | 214944334 | 214943161 | 214983832 | 214953000 | 214957845 |
| 214973106 | 214966062 | 214952704 | 214965621 | 214943455 | 214969293 | 214962396 | 214971639 | 214967235 |
| 214943308 | 214961808 | 214956666 | 214949326 | 214976492 | 214967679 | 214963569 | 214968703 | 214972230 |

214962979 214981043 214961512 214973697 214970613 214965915 214966949 214968703 214945219  
214955788 214979132 214967088 214960929 214983685 214940521 214958577 214951237 214963569  
214945219 214947121 214937290 214944481 214926572 214949179 214979576 214946833 214971639  
214955050 214938896 214939930 214970319 215009227 214959462 214972377 214987350 214987063  
214974723 214955197 214964013 214987350 214983685 214972671 214986767 214960635 215006293  
214959609 214996755 214968703 214989998 214961512 215011138 214987063 214968999 214979723  
214991614 214982069 214995574 214984266 214979132