

## Vyjádření k žádosti o posouzení shodnosti Mössbauerových spekter

---

**Při bližším studiu všech Mössbauerových spekter v uvedeném článku a doplňku (Suppl. Inf.) považuji ze nutné sdělit následující.**

### **Postup měření na Mössbauerových spektrometrech (MS) za mého působení v RCPTM:**

Vzorky pro vlastní měření na MS si buď připravovali „majitelé“ sami, nebo je do formy kapslí či tabletek připravovala obsluha přístroje (J. Pechoušek, P. Novák, J. Navařík, I. Medřík a příp. další). Bezprostřední umístění připravených vzorků do komor MS u pokojových spektrometrů mohli provádět různí uvedení pracovníci a to na pokojových spektrometrech (ozn. A, B, I). Dále byl používán pokojový spektrometr v rukavicovém boxu s dusíkovou ochrannou atmosférou (s ozn. sp. C). Umísťování vzorků do komor kryostatů a spouštění měření prováděl zejména J. Pechoušek, následně i P. Novák, či pak J. Navařík. Jednalo se o spektrometr D pro teploty od cca 10 K do pokojové, a spektrometr E pro teploty od 1,5 K do pokojové i v externím magnetickém poli 0 až 8 T (kryostat s kapalným heliem).

### **Zpracování spekter z MS na UP v uvedené době i dnes:**

Na konci každého měření je na řídicím PC uložen binární datový soubor s příponou \*.ms0 nebo \*.ms1 obsahující surová data s 2048 body intenzit registrovaných impulzů, a textový soubor s příponou \*.ini obsahující informace o měření – popis vzorku, kdo zadal měření, příp. kdo je majitelem vzorku, čas a dobu měření, a další parametry pro zpětnou identifikaci nastavení. Pro vlastní vyhodnocování (tzv. fitování v SW pro analýzu spekter z MS) se data z binárního souboru vyčítají (nejčastěji v rámci řídicí aplikace MS) a ukládají v textovém formátu s příponou \*.txt jako 1024 bodů (vždy se sousední dva body sčítají pro zvýšení statistické kvality spektra). Tyto txt soubory se používají při fitování rozdělením na poloviny, kdy jedna polovina se zrcadlově otočí a pak se tyto poloviny sečtou. Výsledkem je spektrum s 512 kanály, které se přímo fituje (vkládají se jednotlivé komponenty spekter, jako singlet, dublet, sextet v různé kombinaci) a hledáním nejvyšší shody fitu s experimentálními body. Výše uvedené procesy se dějí automaticky či s interakcí uživatele. Skládání a otáčení poloviny spekter je v důsledku měření v tzv. módu konstantního zrychlení s trojúhelníkovým signálem rychlosti, a tedy měří se při vzrůstající rychlosti radioaktivního zářiče vůči vzorku a detektoru (náběžná hrana signálu) a následně při klesající rychlosti (sestupná hrana signálu), kdy je potřeba zrcadlově otočit tuto část spektra, aby ji bylo možné přičíst, viz výše.

Pozn.: Toto je mód používaný pro běžný „materiálový výzkum“ v laboratoři.

V různých či pravidelných intervalech nebo v mimořádných případech (po opravě, optimalizaci spektrometrů) se prováděla kalibrační měření. Při každém fitování je nutné pro daný soubor dat „navázat“ vhodný kalibrační soubor (měření) pro správné určení tzv. hyperjemných parametrů spekter.

Pozn.: V RCPTM se také zavedl systém každodenního zálohování spekter ze všech MS na sdílený disk.

Spektra se na každém řídicím PC (a tedy i do databáze) ukládala pod označením písmena spektrometru a pěti číslic určujícího pořadí měření, např. E00282.ms0 a E00282.ini a kalibrační měření s přidáním „c“ na konec, např. E00281c.ms0 a E00281c.ini. Název souboru textového formátu dat pak byl ve tvaru např. E00282.txt.

Pozn.: Data ve formátu txt bylo možné pro účely fitování ukládat i v počtu bodů 512 před složením (tedy 256 po složení) při velmi „nekvalitních“ spektrech, ale toto se používalo zcela výjimečně.

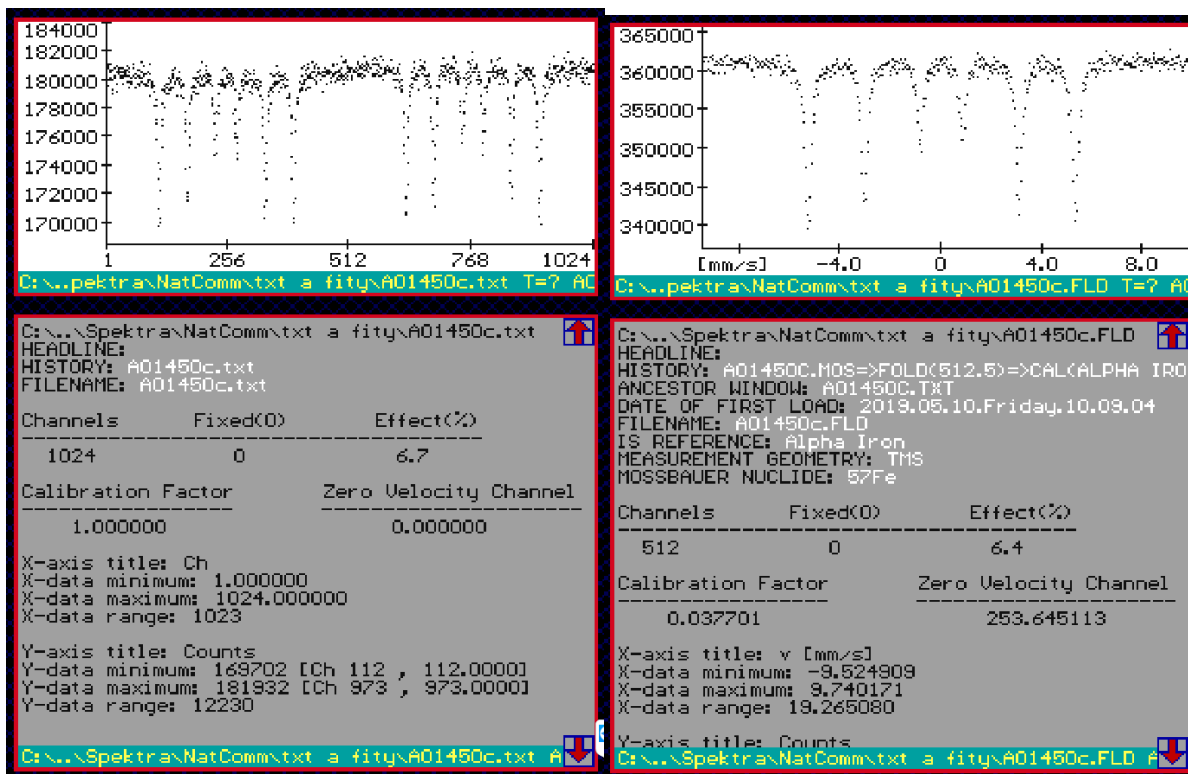
#### **Postup mého zhodnocení spekter v článku v Nat. Comm. 7, 12879 (2016), Supplementary Figure 6.:**

**Spektra *Supplementary* v doplňku článku jsou identická, jen vrchní spektrum a) se liší rozsahem osy.** Jak jsem uvedl před komisí, doc. Tuček mi v ten samý den po obdržení pozvání ke schůzce s komisí řekl, že k tomu došlo jeho omylem. Před komisí doloží surová data spekter s ukázkou, jak data zpracoval do publikační formy a zajistí opravu u editora.

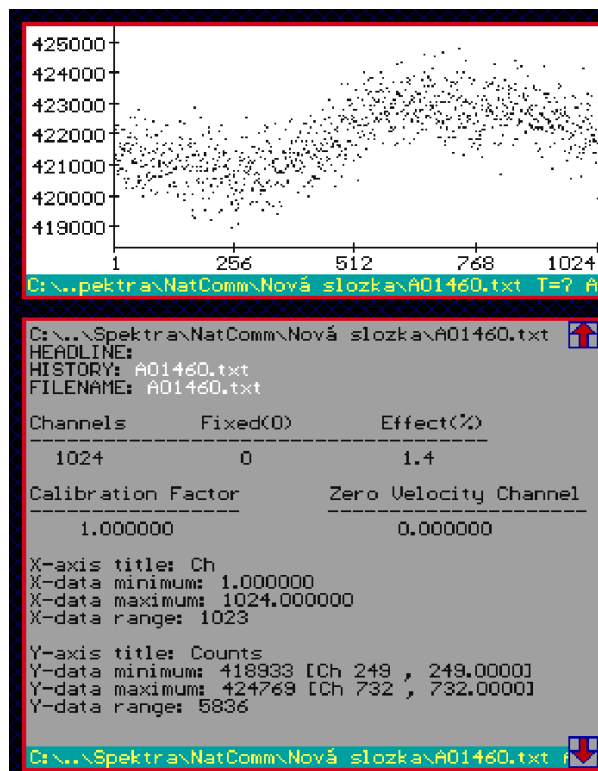
V databázi měření na různých MS v RCPTM, z doby mého působení v RCPTM i částečné doby po něm, jsem dohledal následující spektra, která pravděpodobně byla dělána pro studii popisovanou ve jmenovaném článku (Nat. Comm. 7, 12879 (2016)):

- **A01460** (ms1, ini), označení 5%Fe\_Singapore?, user Jiri Tucek, start 18.12.2013 12:28, stop 18.12.2013 14:03, velmi špatná statistika
- **A01461** (ms1, ini), označení 5%Fe, user Jiri Tucek, start 18.12.2013 14:08, stop 2.1.2014 11:49
- **A01470** (ms1, ini), označení 10% Fe RT, user Jiri Tucek, start 20.1.2014 15:11, stop 21.1.2014 10:46, velmi špatná statistika
- **A01471** (ms1, ini), označení 10% Fe RT, user Jiri Tucek, start 21.1.2014 10:59, stop 27.1.2014 14:52
- **D01289** (ms0, ini), označení 10% Fe 50K, user Jiri Tucek, start 31.1.2014 10:08, stop 4.2.2014 14:51
- **E01043** (ms0, ini), označení 10%Fe 5K;0T, user Petr Novak, start 21.2.2014 14:42, stop 25.2.2014 9:57, velmi špatná statistika
- **E01100** (ms0, ini), označení 10% Fe (JT) 5K0T, user Jiri Tucek, start 10.7.2014 13:52, stop 15.7.2014 13:02
- **I00119** (ms0, ini), označení 10% Fe 10mm/s, user Petr Novak, start 5.2.2014 14:21, stop 7.2.2014 10:04

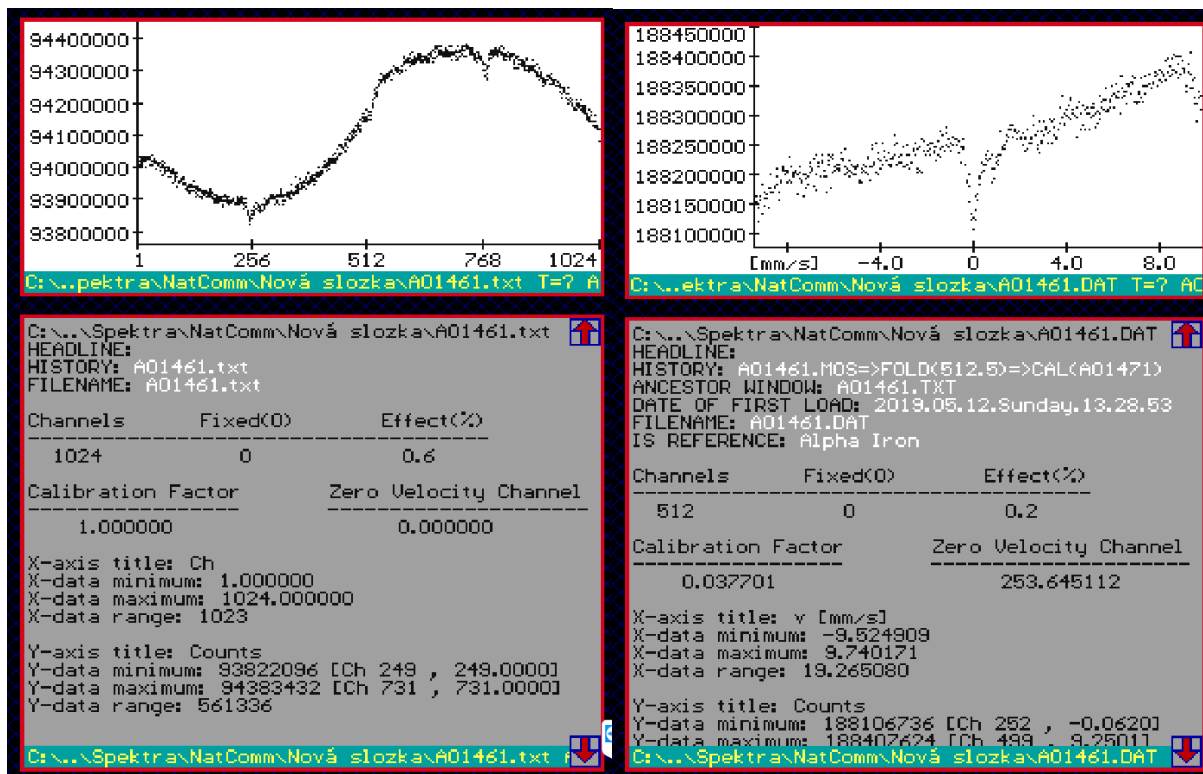
Obsah dat v binárních souborech jsem převedl do textového tvaru s 1024 body a v programu MossWinn je složil podle uvedených kalibračních měření. Jako kalibrační soubor jsem vzal vždy nejbližší dřívější před vlastním měřením spektra vzorků na daném spektrometru. Viz obrázky níže.



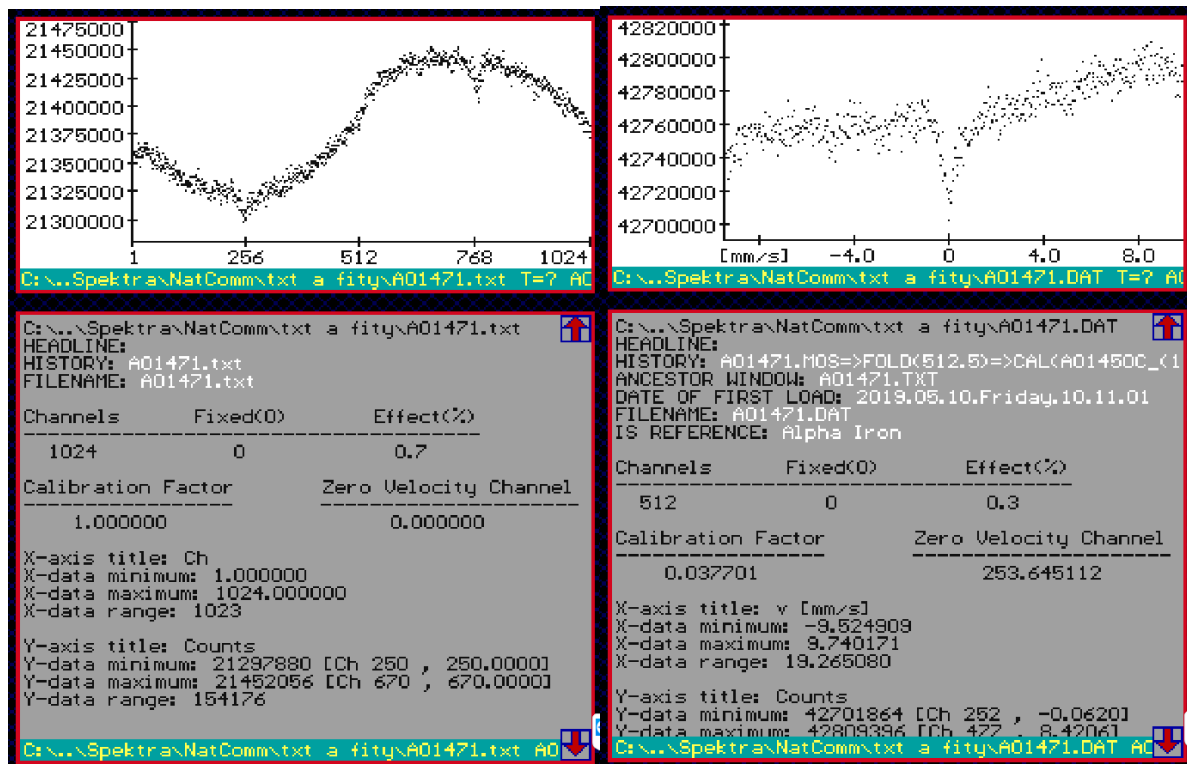
Kalibrační data pro měření při pokojové teplotě na sp. A.



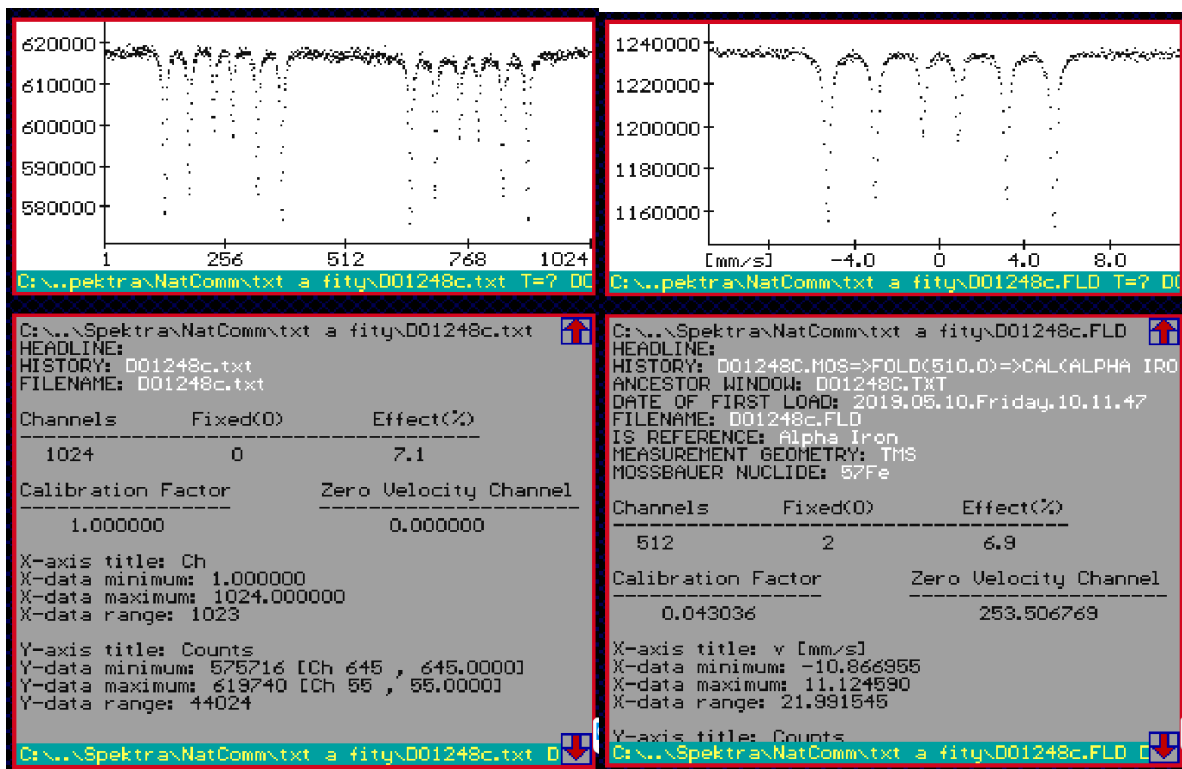
Data pro experimentální měření vzorku (ozn. 5%Fe\_Singapore?) při pokojové teplotě.



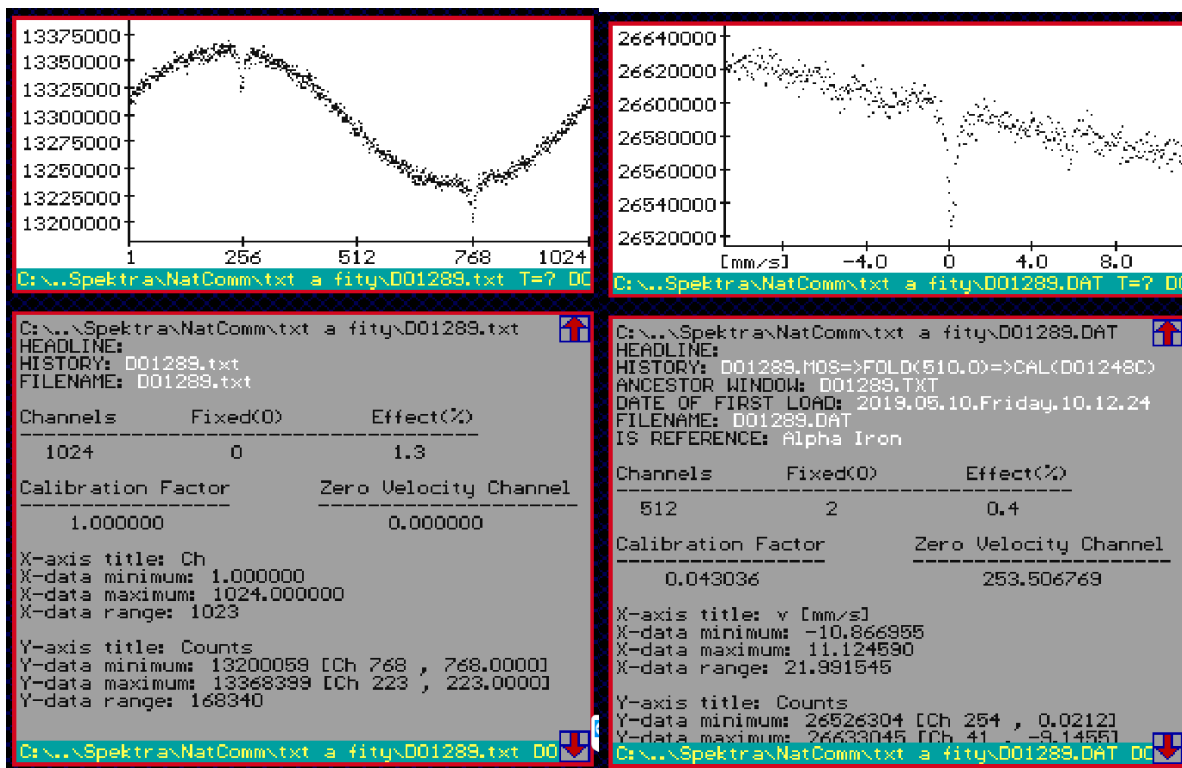
Data pro experimentální měření vzorku (ozn. 5%Fe) při pokojové teplotě.



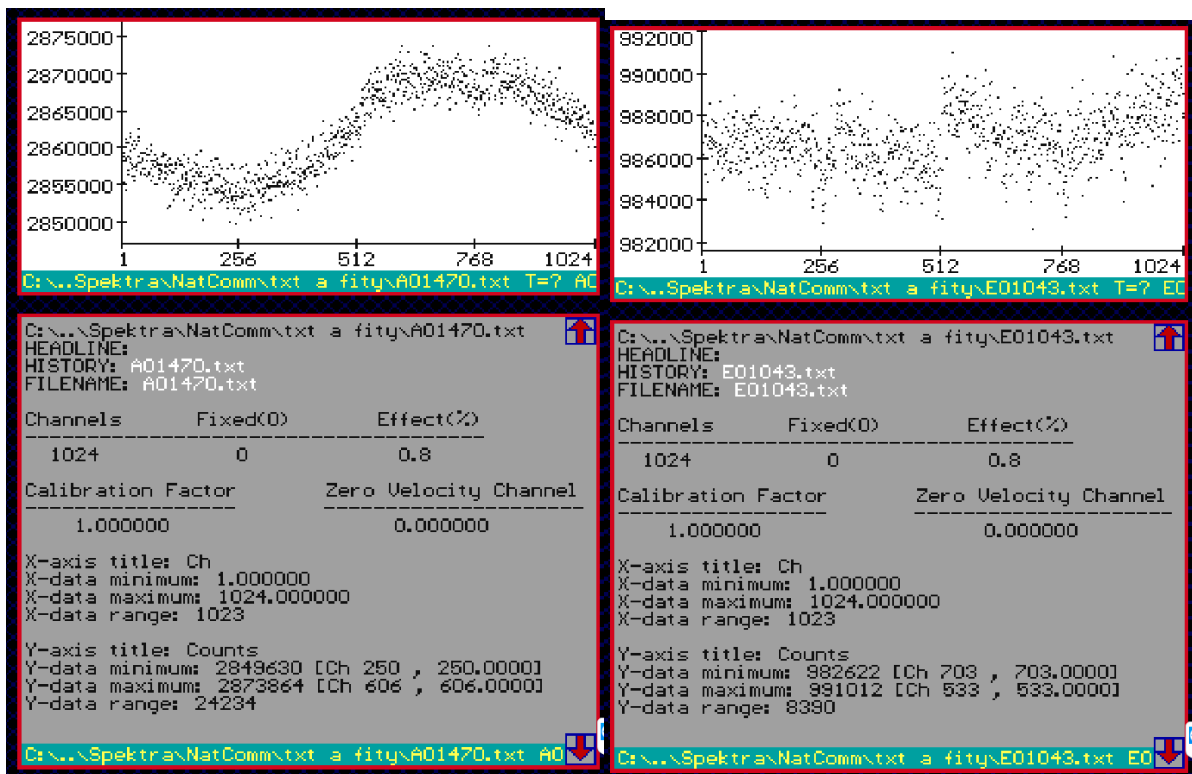
Data pro experimentální měření vzorku (ozn. 10 % Fe RT) při pokojové teplotě.



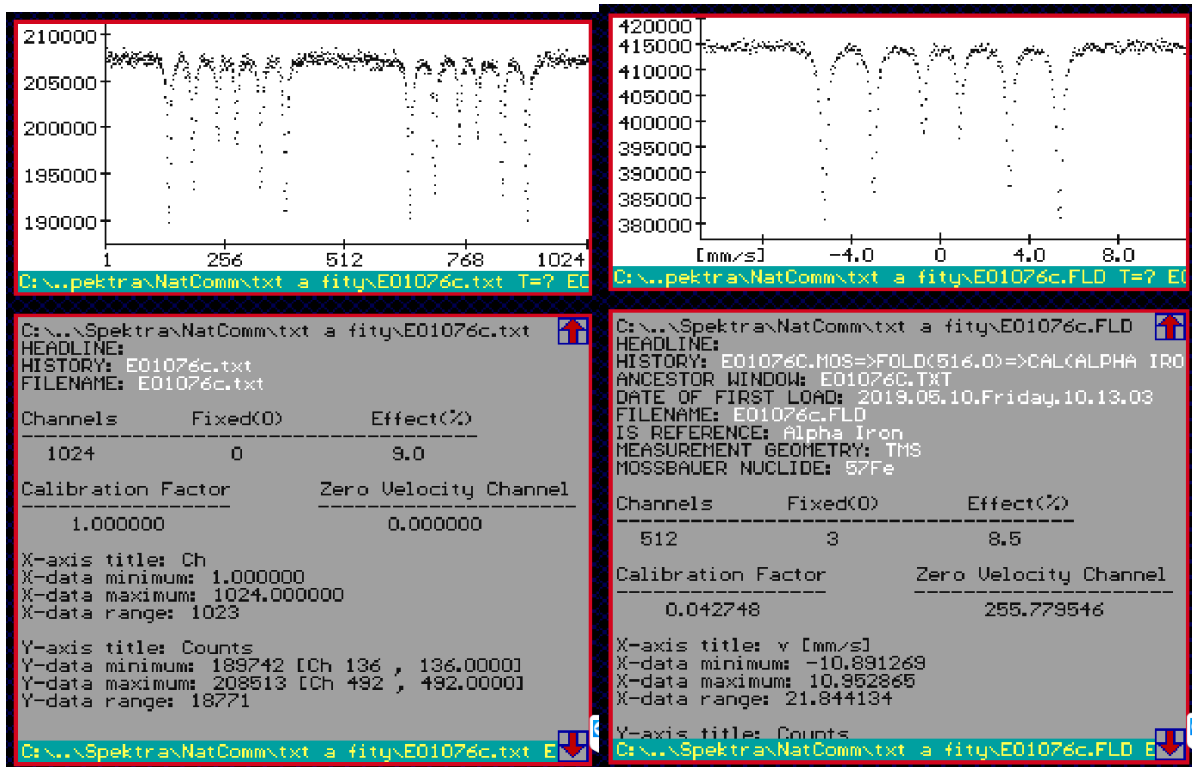
Kalibrační data pro měření při nízké teplotě 50 K na sp. D.



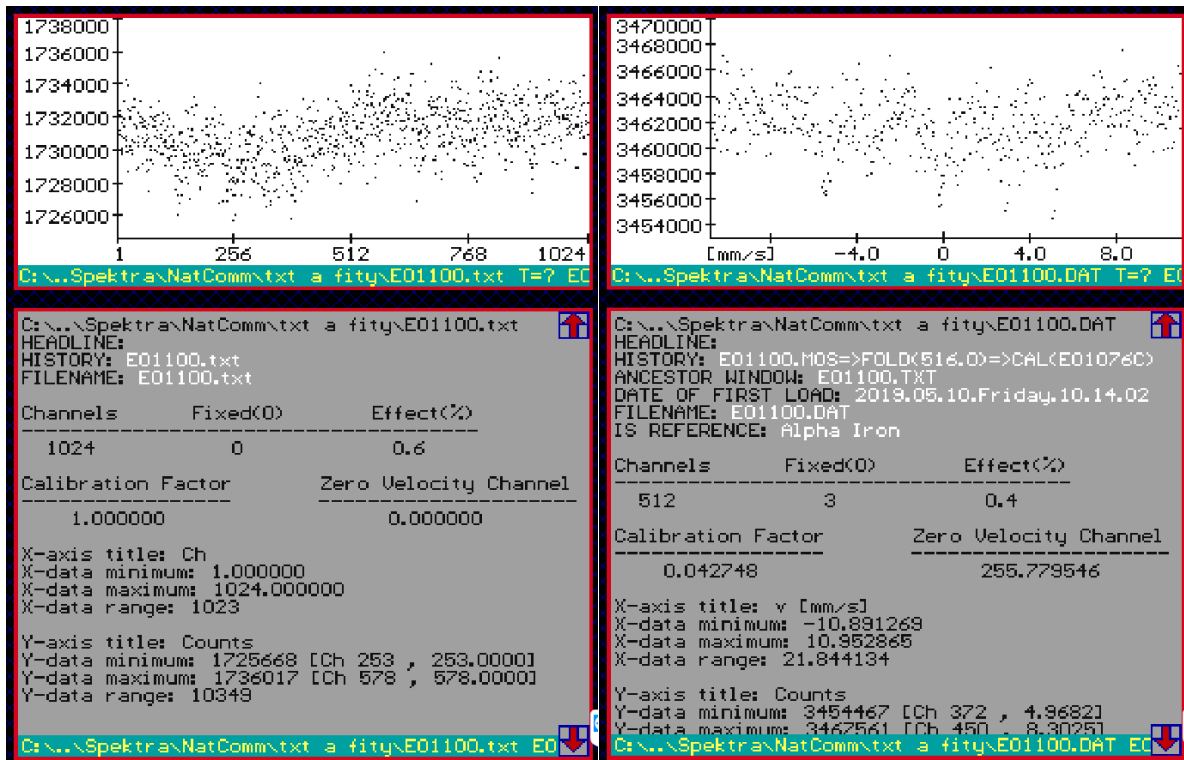
Data pro experimentální měření vzorku (ozn. 10 % Fe 50 K) při teplotě 50 K na sp. D.



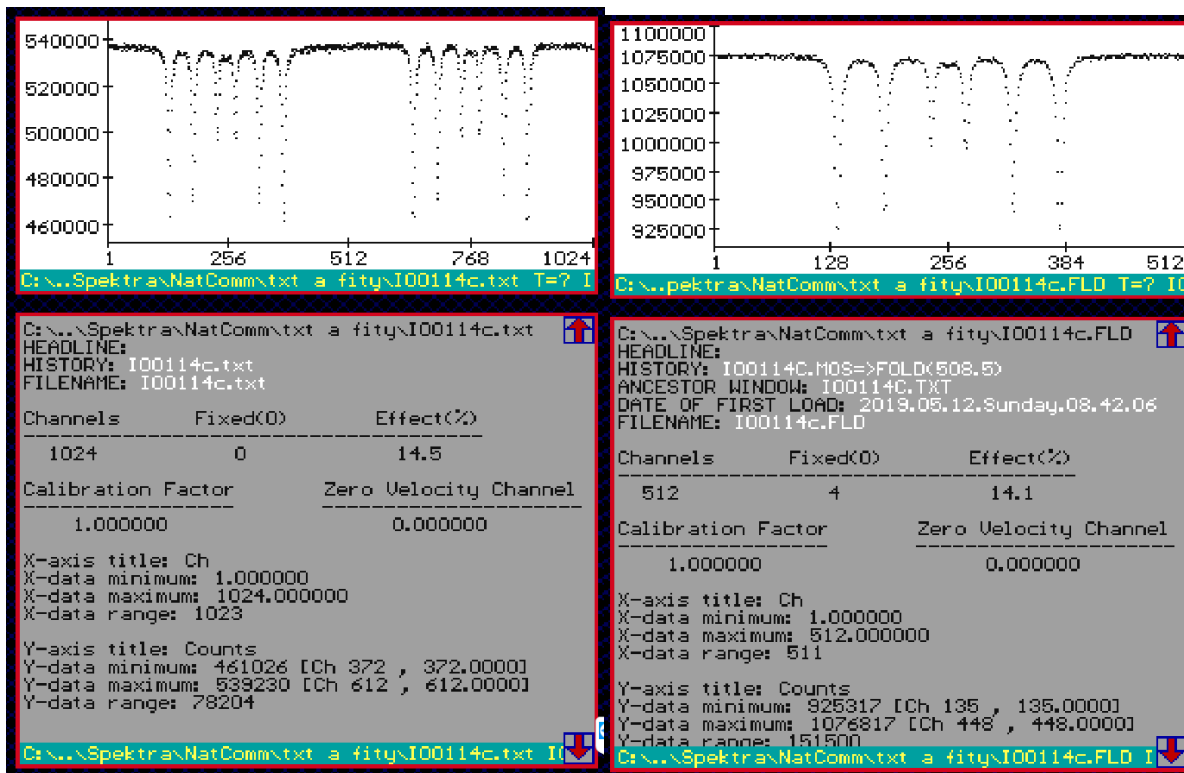
Datové soubory spekter s velmi špatnou kvalitou A01470 a E01043, pro vzorek 10% Fe.



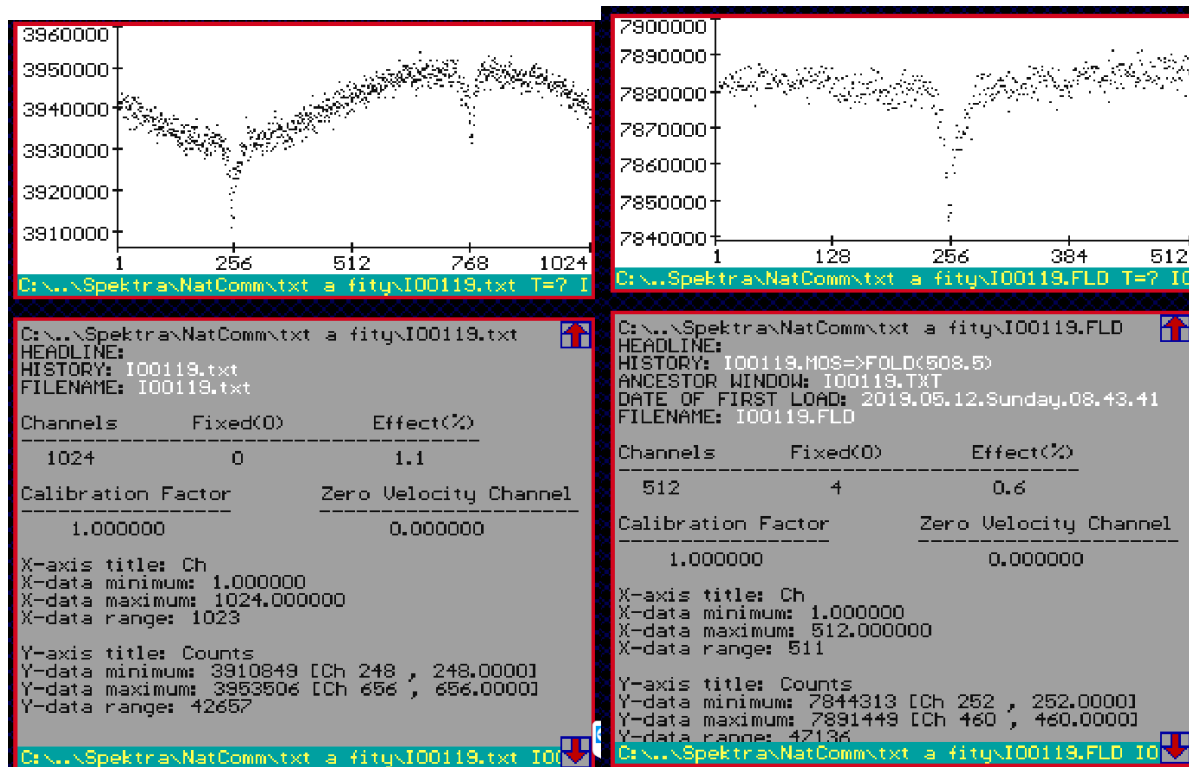
Kalibrační data pro měření při teplotě 5 K na sp. E.



Data pro experimentální měření vzorku (ozn. 10%Fe (JT) 5K0T) při teplotě 5 K.



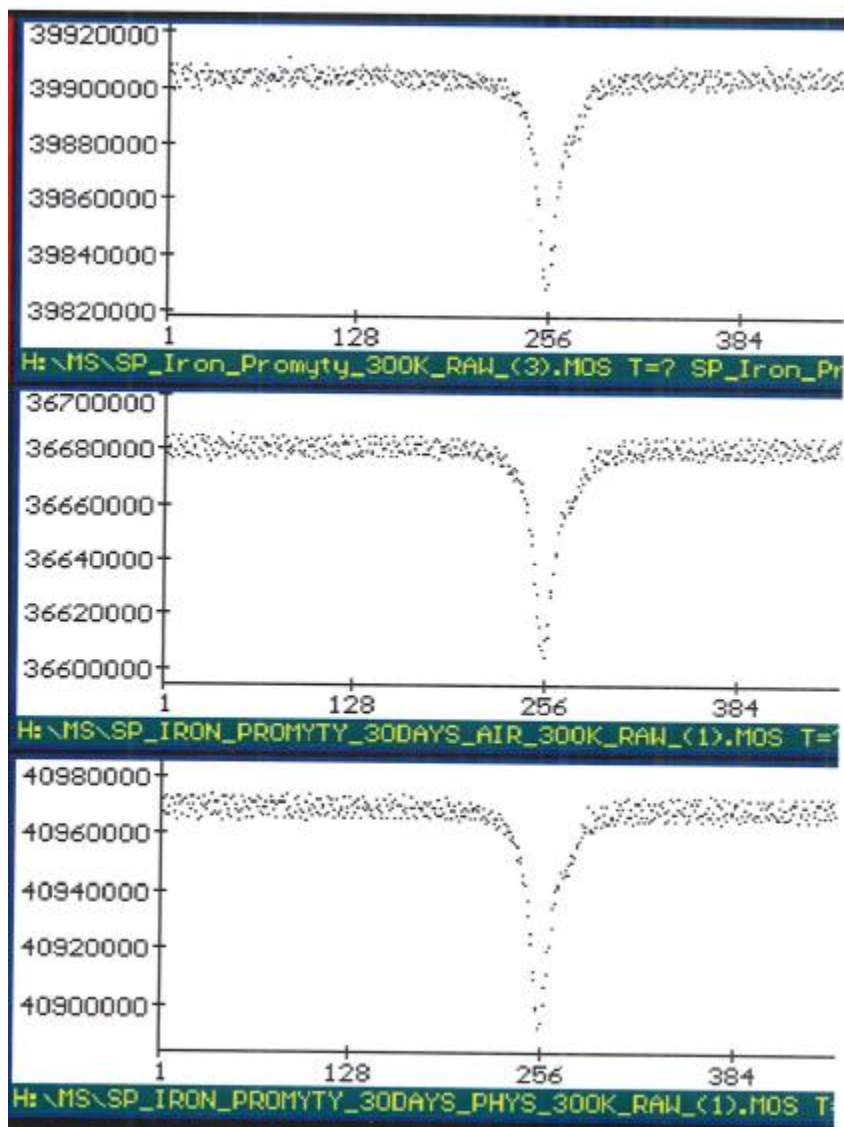
Kalibrační data pro měření při pokojové teplotě na sp. I.



Data pro experimentální měření vzorku (ozn. 10% Fe 10mm/s) při pokojové teplotě.

Data dodaná doc. Tučkem jako „raw“ pro vzorek Fe(10)/TRGO „fresh“, „air (30 days)“ a „physiological solution (30 days)“, a prezentována komisi pro náhradu spekter v Suppl. Figure 6.





**Po posouzení výtisku dodaných dat, nikoliv v elektronické formě, konstatuji:**

Nebyla dodána přímá zdrojová data z jednotlivých měření, soubory s označením spektrometru, na kterém se měřilo s dohledatelným pořadím vzorku, ani související kalibrační soubory. A to jak v binárních formátech \*.ms0, příp. \*.ms1 (2048 bodů nesloženého spektra) se souvisejícími \*.ini soubory, kde jsou uvedeny mimo jiné čas a doba měření, tak ani v textovém formátu 1024 bodů.

Pozn.: Většinou obsluha přístrojů po ukončení měření odesílala/odesílá „majitelům“ vzorků textový soubor \*.txt se stejným názvem jako předchozí dva zmíněné soubory, tento soubor obsahuje 1024 bodů a podle názvu lze dohledat zdrojová data v databázi záložní, či na obslužném PC.

**Závěry:**

- Jelikož komisi dodané „raw“ soubory v takovýchto formátech nejsou typické, a navíc úroveň šumu je velice neobvyklá, resp. velmi nízká při tak nízkém rezonančním efektu pod 1 % (pro

tento typ nano-vzorků a jejich měření na MS s kryostaty), **považuji prezentovaná „raw“ data za nevěrohodná.**

- Navíc, po podrobnějším se seznámení s publikovanými výstupy a mně přístupnými provedenými experimenty, připojuji **podezření na nepravost všech mössbauerovských měření.** Přístupná data nenasvědčují tomu, že v článku prezentovaná data pocházejí z reálných měření.
- Data pro měření Mössbauerových spekter pro obrázky Supp. Figure 6 b) a c) jsem nenašel.
- Dva, tři a více spektrometrů s různými komorami pro různé podmínky měření nemívají stejnou distribuci šumu a mají také různé přístrojové „vady“ typu systematických zkreslení spekter (viz např. vlny, či zkosení pozadí), což se markantně projevuje u velmi nízkých rezonančních efektů pod 1 %, viz y-osa spekter „Transmission“. U každého MS se používají různé detektory, různě aktivní zářiče, je jinak kvalitně vyladěno řízení pohybu zářiče, vzdálenost zářič-detektor se vždy liší, zpracování elektrických signálů se vždy více či méně také liší, a to má za následek různé statistické kvality spekter pro daný kus sestavy spektrometr+komora. Navíc, aby se pokojová spektra měřila na jiném spektrometru než jako při 5 K a měla stejnou úroveň šumu, je neobvyklé.
- Tedy, pokud byla všechna měření (vzorku Fe(10)/TRGO na teplotách 5, 50 a 300 K, vzorku „fresh“, „air“ a „physiological“ na 300 K), dělána na jednom typu spektrometru, tedy sp. E s kryomagnetickým systémem (a domnívám se z hlediska kvality spekter nejhorší podmínky měření v laboratoři), a aby všechna spektra vykazovala stejnou distribuci šumu (viz všechny obrázky měření MS), musejí být dohledatelná na jednom řídicím PC, resp. v jedné složce spekter záložní databáze - SpectraE. Takováto série měření by byla velmi časově náročná (opět, na tak vysokou kvalitu spektra) vzhledem k povaze vzorku.
- Před komisí doc. Tučkem prezentovaná „raw“ data (dle doloženého skenu záznamu) pro obrázky Supp Fig. 6 podle mě už není nutné zpracovávat filtrováním, statistickými metodami apod., jelikož kvalita prezentovaných „raw“ dat je tak vysoká, že by podle mého názoru byla akceptována všemi recenzenty z oblasti Mössbauerovy spektroskopie. Často bývají bez problémů publikována mnohem „horší“ data, z pohledu přítomnosti šumu.
- V pokojovém spektru A01471 je dále patrná komponenta sextetu i při vysoké úrovni šumu, ale v obrázku Fig. 2 a) článku není. Taktéž ve spektrech A01461 a I00119 je možné pozorovat nepatrné množství „sextetu“ (šestice píků). U těchto spekter však není poznámka, jsou-li to přímo připravené vzorky či už promyté, jak se píše v článku, ovšem datové soubory pro s označením „promyté“ vzorky jsem nedohledal. Vystává tedy otázka, byly vzorky promývány a proměřeny pomocí Mössbauerovy spektroskopie?
- Vzhledem k výše uvedenému bodu manipulace se vzorkem a vzhledem k povaze vzorků, je podle mých zkušeností měření spektra takového materiálu Fe+GO neideální – malá koncentrace Fe, či stínění záření hmotou obalu GO. A je-li např. materiál nějak zpracováván např. mokrou cestu (promývání, vysoušení po 30 dnech apod.) je následné spektrum vždy statisticky horší. Dále, dělala-li se kapsle s práškem, vždy se hmota vzorku nějak jinak uspořádá v rámci kapsle (nehomogenity v rozložení) a to má za následek např. jiné úrovně pozadí spektra (zvlnění, sklonění) či rezonančního efektu. I kdyby tedy vzorek na vzduchu či v roztoku zůstal stabilní, takto stejně by doc. Tučkem troje prezentovaná „raw“ data nevypadala.

**Závěr:**

Vzhledem k výše uvedeným poznatkům konstatuji:

Doporučuji, aby komise vyzvala autory k doložení původních surových dat ve výše zmiňovaných běžných formátech (včetně odpovídajících kalibračních souborů) pro všechny prezentované obrázky Mössbauerových spekter a doložili způsob, jak spektra upravovali a fitovali. V případě, že by autoři nedoložili výše zmíněná data, popřípadě by se doložená data neshodovala s daty publikovanými, považuji výsledky této zprávy za podnět k dalšímu šetření.

V Olomouci 15.5.2019

doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.