

Zdrojová data k Mössbauerovým spektrům v článku Tuček et al. Nat. Comm. 2016 a ukázky jejich zpracování

Úvod

Na základě anonymního podnětu bylo na jaře 2019 zjištěno, že v příloze publikovaného článku (Tuček et al: Air-stable superparamagnetic metal nanoparticles entrapped in graphene oxide matrix. *Nat. Com.* 7, 12879, 2016) je v Supplementary figure 6 místo tří různých grafů demonstrujících stabilitní měření nanočástic železa Mössbauerovou spektroskopií uveden 3x zcela totožný graf. Tuto neúmyslnou chybu autor měření (doc. Tuček) nikdy nepopíral a řešil ji po komunikaci s redakcí časopisu odesláním tzv. Corrections. Doc. Tuček měl k těmto stabilitním měřením dochovaná data pouze po tzv. filtraci primárních dat s ohledem na poruchu zálohovacího systému na jednom ze spektrometrů. **Na základě vývoje dalších měsíců dohledal tým pracovníků Mössbauerovy laboratoře RCPTM více než pět let starý vzorek, který byl podroben opakovaným analýzám a přeměření v zahraniční laboratoři a závěry práce týkající se stability vzorku byly plně potvrzeny touto laboratoří, dalšími dvěma zahraničními odborníky, kteří jsou světově uznávanými experty na interpretaci a zpracování Mössbauerových spekter.** S těmito závěry se ztotožnilo i vedení UP ([zde](#)).

Po vyvrácení pochybností stran stability vzorku se uvnitř akademické obce PŘF náhle objevilo nové téma – samotná existence surových dat k ostatním Mössbauerským spektrům uvedeným v článku a správnost jejich zpracování. Do „nezávislé investigace“ se na konci minulého roku pustil především prof. Opatrný se svým klíčovým rozbořem ([zde](#)), který byl bohužel hojně šířen v komunitě, přestože pracoval s řadou chybných vstupních parametrů. Obdobný rozbor byl dokonce poskytnut členům VR PŘF a ta na jeho základě přijímala usnesení (přičemž odmítla přítomnost kolegů z Mössbauerovy laboratoře u diskuze). Výsledky chybného rozboru prof. Opatrného se následně objevovaly v různých médiích (např. MF Dnes, portál Vědavyzkum aj.) a na jejich základě byly vyvozovány silné názory, že neexistují zdrojová data nebo že nelze dosáhnout snížení šumu tak, jak jej prezentoval první autor práce, doc. Tuček.

Bohužel teprve po těchto skutečnostech a nepodložené medializaci, jsme až 7. 2. 2020 obdrželi oficiální podnět od pana rektora, jehož součástí byly i dva klíčové body k vyjasnění: i) existence zdrojových dat pro Mössbauerova spektra uvedená v hlavním textu článku včetně nízkoteplotních dat; ii) rekonstrukce fitovací a filtrovací procedury používané doc. Tučkem.

Zahájili jsme tedy práce týkající se podnětu včetně důkladné analýzy rozboru prof. Opatrného a naprogramování software, který byl popsán v článku Procházka et al. *Meas. Sci. Technol.* 2010 a který používal doc. Tuček. Jak jsme již zmínili, prof. Opatrný se ve svém rozboru dopustil hned několika fatálních chyb stran vstupních předpokladů, čímž došel k mylným závěrům. Především zcela opomenul nástroje analytického software Mosswin poskytujícího daleko komplexnější fitovací a filtrační funkce než pouze software Procházka et al. Také v případě filtračního postupu Procházka et al. *Meas. Sci. Technol.* 2010 se prof. Opatrný ovšem dopouští chyb, neboť pracuje s tzv. složenými spektry, která mají jen 512 bodů. Ve zmíněném článku je při analýze ovšem používáno nesložené spektrum o 2048 bodech. Nízkoteplotní spektrometry použité v rámci studie v *Nat. Comm.* zaznamenávaly spektra právě na 2048 bodů (jak je vidět ze spekter níže). Tento fakt má významný vliv na použitelnost filtračních procedur. Pokud tedy filtrace probíhala na plném rozsahu a na nesloženém spektru, bylo takto ve skutečnosti získáno 4x více datových bodů, než v analýzách prof. Opatrného.

V dalším textu uvádíme surová Mössbauerovská data pro měření při 300, 50 a 5 K, výsledky filtrace po aplikaci filtračního software Procházka et al. Meas. Sci. Technol. 2010 a spektra po aplikaci vybraných nástrojů software Mosswin včetně zpracování v programu Origin. Pro srovnání jsou uvedena i spektra z článku Tuček et al. Nat. Comm. 2016. Jak je patrné, prozatím jsme dosáhli při zpracování a filtraci dat dobré shody s publikovanými spektry. Tento prvotní výsledek považujeme za velmi cenný obzvláště s ohledem na fakt, že doc. Tuček měl mnohem hlubší znalost možností použití softwarového balíku Mosswin a také proto, že testujeme ještě další nástroje uvedeného software.

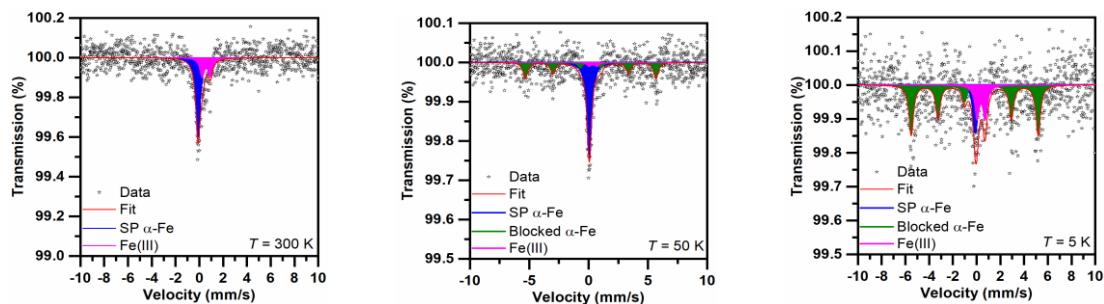
Ukázka spekter a filtrační procedury

Pro účely rekonstrukce fitovacích a filtračních procedur jsme použili následující postup:

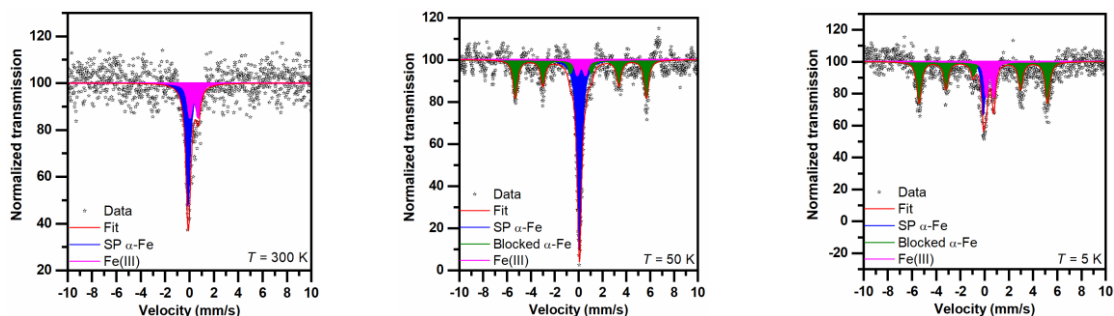
1. Fitace zdrojových dat pro identifikaci možných složek spektra společně s využitím komplementárních znalostí z ostatních technik.
2. Pomocí frekvenčního filtru Procházka et al. 2010 byly odfiltrovány statisticky nevýznamné i vysoké frekvence na nesloženém spektru o 2048 bodech.
3. Protože se centrální píky slévají, je obtížné stanovit přesně jejich pozice a další parametry potřebné pro výpočet jejich relativních ploch. Proto se mimo plochy píků prováděla korekce odskočených bodů k zarovnání šumu tak, aby numericky nezatěžoval zpřesnění poloh nalezených píků (analogicky se např. v analytické chemii vyznačují pro výpočet plochy pouze píky a nikoliv jejich mnohdy komplikované pozadí)
4. Zpřesnění pozic píků signálu pomocí kombinace filtrů „noise reduction“ a „line sharpening“ zahrnutých v programu Mosswin. Funkce „noise reduction“ umožňuje specificky potlačovat frekvence spojené se šumem. Funkce „line sharpening“ provádí dekonvoluci signálu a tím zpřesní pozice a tvary píků.
5. Provedení fitu s identifikovanými zpřesněnými parametry.

S ohledem na množství parametrů, které jednotlivé kroky filtračního postupu vyžadují (počet vymazaných frekvencí, provedení kontroly odskočených bodů, nastavení filtrů v Mosswin) není jednoduché připravit jednouchý kód, který by všechny tyto aspekty zohlednil.

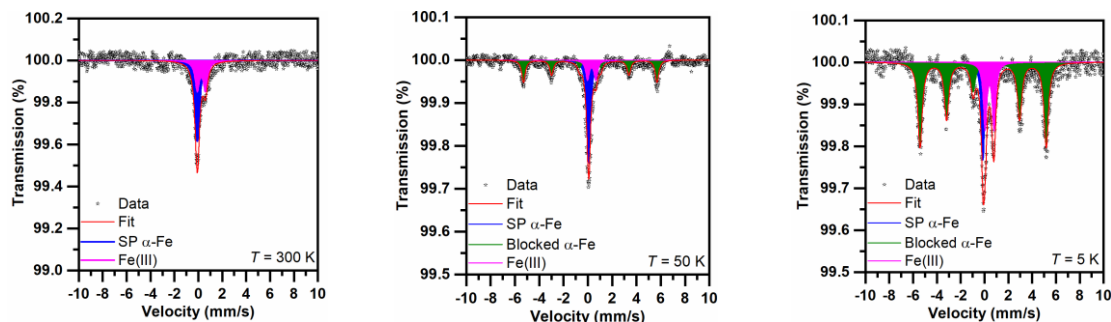
Je důležité upozornit, že pro správné určení fyzikálního modelu a tedy i fitování spekter jsou klíčové doplňkové techniky, jako je například magnetometrie (PPMS, SQUID), HRTEM, RTG difrakce (XRD), nebo rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). Mössbauerova spektroskopie tak obvykle není používána jako samostatná technika, ale v kombinaci s výše uvedenými technikami.



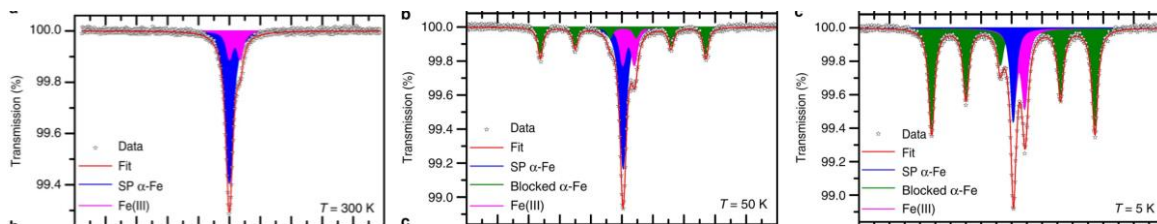
Obr. 1: Spektra vycházející ze zdrojových dat.



Obr. 2: Spektra z obr.1 po aplikaci filtrace šumu dle Procházka et al. 2010 s korekcí uskočených bodů.



Obr. 3: Spektra z obr.2 po aplikaci filtračních nástrojů obsažených v SW Mosswin s korekcí uskočených bodů.



Obr. 4: Spektra uvedená v článku Tuček et al. Nat. Comm. 2016.

Komentář ke zpracování dat

Uvedené příklady mají za úkol především demonstraci existence zdrojových dat a schopností filtračních nástrojů potlačit šum. Výsledná podoba spektra (poměr signálu k šumu) je přímo závislá na kombinaci a míře použití jednotlivých algoritmů, případně opakování jednotlivých kroků. Úspěšnost těchto procesů je silně závislá na zkušenostech jejich uživatele a znalosti možností příslušných softwarových nástrojů.

Závěr

- Byla poskytnuta surová data pro měření při 300, 50 a 5 K ([k dispozici zde](#))
- Na těchto datech byla ukázána aplikovatelnost filtrační procedury Procházka et al. Meas. Sci. Technol. 2010, aplikovatelnost nástrojů software Moss Winn a rekonstrukce celé procedury
- Výsledná spektra po aplikaci obou softwarových nástrojů vykazují vysokou míru shody s publikovanými daty jak z hlediska míry šumu, tak z hlediska kvalitativních i kvantitativních charakteristik spekter.
- Výsledná spektra vykazují vysokou míru shody i se spektry vycházejícími ze zdrojových dat.
- Vlivem filtrace nedochází ke změně charakteru spektra z hlediska přítomných spektrálních komponent.
- Detailní popis jednotlivých kroků bude po finálních verifikacích součástí materiálů, které předáme panu rektorovi pro posouzení zahraničními experty.

Protože se mohou objevit hlasy, proč jsme tyto výsledky neposkytli dříve, upozorňujeme, že konkrétní podnět a požadavek na ověření fitovací procedury jsme obdrželi před přibližně 14 dny, jistý čas si vyžádalo programování software Procházka et al. Meas. Sci. Technol. 2010 a testování komplexních nástrojů balíku Moss Winn na dostupných reálných datech.

Od počátku této „kauzy“ spadají dle našeho názoru veškeré podněty do roviny ryze vědecké diskuse, nikoliv do roviny etické debaty. Mössbauerova spektroskopie je poměrně složitá experimentální technika z hlediska realizace měření, způsobu zpracování i interpretace spekter. V dalším příspěvku na několika příkladech ukážeme, jak odlišné způsoby a přístupy ke zpracování dat s použitím stejného fitovacího software lze v literatuře nalézt a žádné z nich nejsou považovány za úmyslnou manipulaci s daty. **V případě ověřování dat v článku Tuček et al. Nat. Comm. 2016 všechny prozatímni výsledky týkající se stability vzorku či použitých fitovacích a filtračních algoritmů potvrzují závěry práce.**