

Design of measurement and statistical processing of magnetization analysis

Aplikace ve výzkumu nanomateriálů

P. Tuček^{1,2}, M. Tučková¹, J. Marek¹, L. Kubáček¹ a J. Tuček^{3,4}

¹Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta
Katedra matematické analýzy a aplikací matematiky

²Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta
Katedra geoinformatiky

³Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta
Centrum pro výzkum nanomateriálů

⁴Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta
Katedra experimentální fyziky

Přednáška ROBUST 2010, 4.2.2009, Králíky

- 1 Úvod
- 2 Nanomateriály a jejich výzkum
- 3 Matematicko - statistické modelování
 - Odhad parametrů z původního měření
 - Návrh optimálního plánu měření
 - Odhad parametrů z měření dle navrženého plánu
- 4 Zhodnocení kvality odhadů
- 5 Dosažené úspory v nákladech na měření
- 6 Testování hypotéz
- 7 Literatura

Průběh přednášky

V průběhu přednášky se zaměříme na řešení úloh, které jsou spojeny s měřením magnetizace. Jedná se o problémy

- Nanomateriály a jejich výzkum

Průběh přednášky

V průběhu přednášky se zaměříme na řešení úloh, které jsou spojeny s měřením magnetizace. Jedná se o problémy

- Nanomateriály a jejich výzkum
- Měření magnetizace: Princip a náklady

Průběh přednášky

V průběhu přednášky se zaměříme na řešení úloh, které jsou spojeny s měřením magnetizace. Jedná se o problémy

- Nanomateriály a jejich výzkum
- Měření magnetizace: Princip a náklady
- Nelineární regresní model měření Langevinovy funkce, D-optimální návrh měření pro nelineární regresní model měření Langevinovy funkce, odhad parametrů z měření dle D-optimálního plánu.

Průběh přednášky

V průběhu přednášky se zaměříme na řešení úloh, které jsou spojeny s měřením magnetizace. Jedná se o problémy

- Nanomateriály a jejich výzkum
- Měření magnetizace: Princip a náklady
- Nelineární regresní model měření Langevinovy funkce, D-optimální návrh měření pro nelineární regresní model měření Langevinovy funkce, odhad parametrů z měření dle D-optimálního plánu.
- Nelineární regresní model měření Brillouinovy funkce, D-optimální návrh měření pro nelineární regresní model měření Brillouinovy funkce, odhad parametrů z měření dle D-optimálního plánu.

Průběh přednášky

V průběhu přednášky se zaměříme na řešení úloh, které jsou spojeny s měřením magnetizace. Jedná se o problémy

- Nanomateriály a jejich výzkum
- Měření magnetizace: Princip a náklady
- Nelineární regresní model měření Langevinovy funkce, D-optimální návrh měření pro nelineární regresní model měření Langevinovy funkce, odhad parametrů z měření dle D-optimálního plánu.
- Nelineární regresní model měření Brillouinovy funkce, D-optimální návrh měření pro nelineární regresní model měření Brillouinovy funkce, odhad parametrů z měření dle D-optimálního plánu.
- Kalkulace úspor měření

Průběh přednášky

V průběhu přednášky se zaměříme na řešení úloh, které jsou spojeny s měřením magnetizace. Jedná se o problémy

- Nanomateriály a jejich výzkum
- Měření magnetizace: Princip a náklady
- Nelineární regresní model měření Langevinovy funkce, D-optimální návrh měření pro nelineární regresní model měření Langevinovy funkce, odhad parametrů z měření dle D-optimálního plánu.
- Nelineární regresní model měření Brillouinovy funkce, D-optimální návrh měření pro nelineární regresní model měření Brillouinovy funkce, odhad parametrů z měření dle D-optimálního plánu.
- Kalkulace úspor měření
- Wallerův faktor při popisu Lorenzovou funkcí

Fyzikální podklady

Nanomateriály

- **Nanomateriály** = 1,2,3 - dimenzionálně vymezené prostorové útvary (nanorozměrové útvary) vyplněné nebo obklopené hmotou, které mají unikátní vlastnosti (mechanické, elektrické, optické a magnetické) takové, jež se u makrolátky nevyskytují.
- Magnetické vlastnosti nanomateriálů jsou ovlivněny dvěma faktory: tzv. povrchovými jevy a jevy spojenými s konečným rozměrem částic \Rightarrow je pozorováno magnetické chování, které je velmi příznivé a přitažlivé pro jeho aplikaci v praxi.
- Z aplikačního hlediska jsou jedním z nejvýznamnějších druhů magnetických materiálu sloučeniny na bázi železa a oxidů železa, které lze v nanometrovém rozměru využít např. jako kontrastní látky v nukleární magnetické rezonanci, jako pigmenty v záznamových médiích (např. harddisky) a především v medicínských aplikacích (oprava DNA kódů, cílená léčba rakoviny a nádorových onemocnění, označování nemocných buněk a tkání atd.).

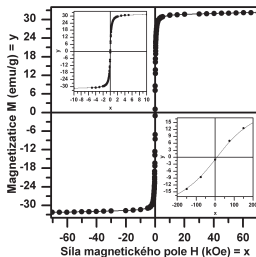
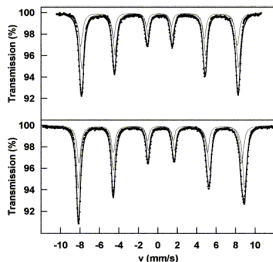
Fyzikální podklady

Magnetizace

Magnetizace = fyzikální veličina, která jednoznačně popisuje magnetický stav zkoumaného vzorku.

Magnetizaci je možné měřit dvěma způsoby:

- 1 při různé teplotě, ale s konstantním vnějším magnetickým polem
 ⇒ *tzv. teplotní závislost magnetizace*



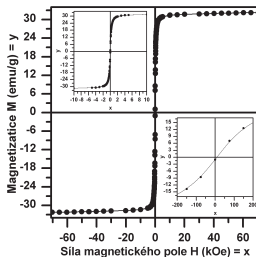
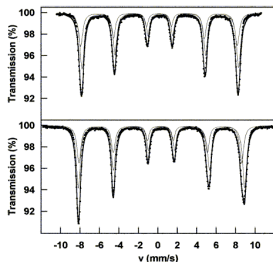
Fyzikální podklady

Magnetizace

Magnetizace = fyzikální veličina, která jednoznačně popisuje magnetický stav zkoumaného vzorku.

Magnetizaci je možné měřit dvěma způsoby:

- 1 při různé teplotě, ale s konstantním vnějším magnetickým polem \Rightarrow tzv. *teplotní závislost magnetizace*
- 2 při konstantní teplotě, ale s měnícím se vnějším magnetickým polem \Rightarrow tzv. *polní závislost magnetizace* \Leftrightarrow **hysterezní smyčka**



⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie a SQUID

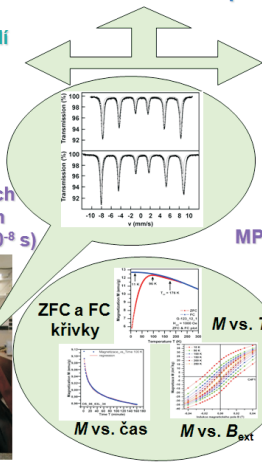
Jak jsme studovali magnetické vlastnosti systémů magnetických nanočástic v rámci této práce?

Technika citlivá na okolí zkoumaného prvku („lokální technika“)

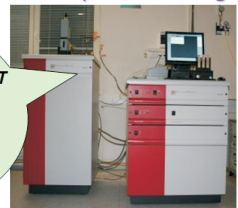
Makroskopická (globální) technika

⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie v různých teplotách a ve vnějším magnetickém poli ($\tau_m \approx 10^{-8}$ s)

Supravodivé kvantové interferenční zařízení (SQUID, $\tau_m \approx 10$ s)
MPMS-XL 7 (Quantum Design)



$T: 1.5 - \approx 1100$ K, $B_{ext}: 0 - 10$ T



$T: 1.9 - 800$ K, $B_{ext}: -7$ do $+7$ T

ZFC a FC
křivky

M vs. T

M vs. čas

M vs. B_{ext}

Problematika

Konkrétní úloha

Z Nanocentra UP nám byla poskytnuta data z měření nanočástic Gama formy oxidu železitého, jejichž střední rozměr nabývá hodnoty přibližně 15 nm.

Tyto nanočástice byly připraveny teplotní dekompozicí oktanu železnatého při teplotě 360°C.

Měření příslušné magnetizace bylo provedeno ve 150 bodech, jenž byly vybrány z intervalu -70000 Oe až 70000 Oe.

Na začátku byla v každém bodě provedena tři měření. Měli jsme tedy k dispozici 450 hodnot.

Fyzikální podklady

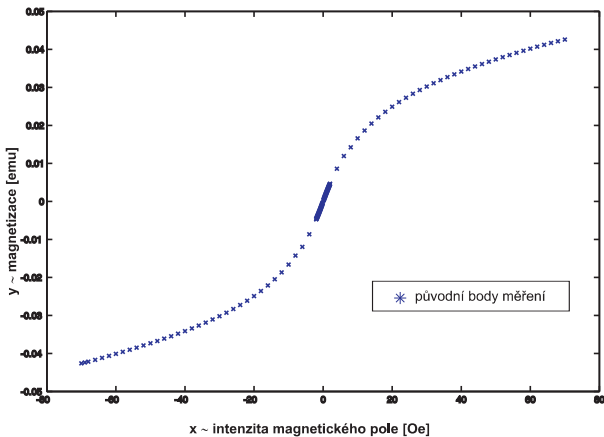
Langevinova funkce

Francouzský fyzik Pierre Langevin odvodil pro hysterezní smyčku v superparamagnetickém stavu závislost danou tímto předpisem

$$y = \Theta_1 \cdot \coth(\Theta_2 \cdot x) - \frac{\Theta_1}{\Theta_2 \cdot x}, \quad (1)$$

kde parametry Θ_1 a Θ_2 jsou fyzikální konstanty charakterizující jednoznačně zkoumaný nanomateriál.

Naměřená data

Hysterézní smyčka $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$ 

Kalkulace počátečních nákladů

Kalkulace jen na přímé náklady měření

Energetické a finanční náklady měření superparamagnetických smyček na magnetometru MPMS-XL 7 od firmy QUANTUM DESIGN, U.S.A. jsou dány následující rozvahou:

Měření 150 bodů (i s teplotní stabilizací)

- celková délka měření 5 hodin a 25 minut,
- spotřeba hélia: 3,1 l,
- ceník: 1 l hélia = 270 Kč, 24 h provoz magnetometru (spotřeba elektřiny): 3600 Kč
- celkové přímé náklady na měření: 813 Kč + 837 Kč = 1650 Kč

Postup řešení

Model nepřímého měření Langevinovy funkce bez podmínek

Mějme naměřená hodnoty $(y_1, y_2, \dots, y_{150})'$ v pevně zvolených bodech $(x_1, x_2, \dots, x_{150})'$. Každá hodnota y_i představuje průměr ze tří měření.

Langevinova funkce vyjadřuje hodnoty závislé proměnné takto:

$$y_i = \Theta_1 \cdot \coth(\Theta_2 \cdot x_i) - \frac{\Theta_1}{\Theta_2 \cdot x_i} + \epsilon_i \quad i = 1, \dots, 150$$

kde ϵ_i je chyba měření.

Model nepřímého měření vektorového parametru zapíšeme

$$\mathbf{Y} \sim [\phi(\Theta), \Sigma],$$

Postup řešení

Model nepřímého měření Langevinovy funkce bez podmínek

kde $\phi(\Theta)$ je známá (v našem případě nelineární) funkce tvaru

$$\phi(\Theta) = \begin{pmatrix} \phi(x_1, \Theta) \\ \vdots \\ \phi(x_{150}, \Theta) \end{pmatrix},$$

konkrétně

$$\phi(x_i, \Theta) = \Theta_1 \cdot \coth(\Theta_2 \cdot x_i) - \frac{\Theta_1}{\Theta_2 \cdot x_i} \quad i = 1, \dots, 150$$

a Σ je kovarianční matice vektoru \mathbf{Y} .

⇒ **LINEARIZACE MODELU**

Je-li $\phi(\Theta^0)$ známý vektor ⇒ rozvoj do Taylorovy řady v níž zanedbáme členy druhého a vyšších řádů.

Postup řešení

Ověření podmínek linearizace

Náhodnému vektoru \mathbf{Y} odpovídá modelu

$$\mathbf{Y} = \phi(\boldsymbol{\beta}) + \boldsymbol{\varepsilon}, \quad \boldsymbol{\varepsilon} \sim N_n[\mathbf{0}, \sigma^2 \mathbf{V}]. \quad (2)$$

kde $\phi : R^k \rightarrow R^n$ je spojitá funkce, která má spojitou první a druhou derivaci, $\boldsymbol{\beta} \in R^k$ je neznámý parametr (v našem případě je $k = 2$) a \mathbf{V} je známá pozitivně definitní matice. Dále uvažujme bod $\boldsymbol{\beta}_0 \in R^k$ a známé okolí \mathcal{O} bodu $\boldsymbol{\beta}_0$ v parametrickém prostoru takové, že se v něm nachází skutečná hodnota parametru $\boldsymbol{\beta}$.

Model budeme zkoumat při splnění následujících předpokladů

1) regularita v bodě $\boldsymbol{\beta}_0$ (jestliže $\mathbf{F} = \left. \frac{\partial \phi}{\partial \boldsymbol{\beta}'} \right|_{\boldsymbol{\beta}_0}$ a hodnota $r(\mathbf{F}) = k$),

2) $\frac{\partial^3 \phi(\boldsymbol{\beta})}{\partial \beta_i \beta_j \beta_k} = 0$ pro libovolné $\boldsymbol{\beta} \in \mathcal{O}(\boldsymbol{\beta}_0)$, $\forall i, j, k = 1, 2$.

Při splnění těchto předpokladů lze parametrický prostor parametru $\boldsymbol{\beta}$ redukovat na \mathcal{O} a model nahradit modelem kvadratickým

$$\mathbf{Y} - \phi_0 \sim N_n \left(\mathbf{F} \delta \boldsymbol{\beta} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\kappa}(\delta \boldsymbol{\beta}), \Sigma_{22} \right), \quad \boldsymbol{\beta} \in \mathcal{O} \quad (3)$$

Postup řešení

Ověření podmínek linearizace

Pokud model linearizujeme v přibližném bodě β_0 dostáváme model (při předpokladu $\beta_0 = 0, \phi(\beta_0) = 0$) $\mathbf{Y} \sim N_n(\mathbf{F}\beta, \Sigma)$.

Při použití tohoto modelu skutečnou varietu \mathcal{E} nahrazujeme $\mathcal{E}_{approx} = \{\mathbf{F}\beta : \beta \in \mathcal{O}\}$, která je podmnožinou jeho tečné roviny v bodě β_0 . Pokud pro skutečnou hodnotu β je vzdálenost $\phi(\beta)$ od roviny \mathcal{E}_{approx} příliš velká, může to vypovídat to o neshodě s měřenými hodnotami a také o nevhodnosti linearizace. Tato vzdálenost je ovlivněna vnitřní křivostí (intrinsic curvature) modelu v bodě $\beta = 0$. Batesova a Wattsova vnitřní křivost je

$$K^{(int)}(\beta_0) = \sup \left\{ \frac{\sqrt{\boldsymbol{\kappa}'(\delta\beta)\Sigma_{22}^{-1}\mathbf{M}_F^{\Sigma^{-1}}\boldsymbol{\kappa}(\delta\beta)}}{\delta\beta'\mathbf{C}\delta\beta} : \delta\beta \in R^k \right\} \quad (4)$$

Batesova a Wattsova parametrická křivost je

$$K^{(par)}(\beta_0) = \sup \left\{ k_P = \frac{\sqrt{\boldsymbol{\kappa}'(\delta\beta)\Sigma_{22}^{-1}\mathbf{P}_F^{\Sigma^{-1}}\boldsymbol{\kappa}(\delta\beta)}}{\delta\beta'\mathbf{C}\delta\beta} : \delta\beta \in R^k \right\} \quad (5)$$

Postup řešení

Ověření podmínek linearizace

První oblast \mathcal{O}_a měří shodu dat s linearizovaným modelem. Jestliže $\delta\beta \in \mathcal{O}_a(\beta_0)$, kde $\mathcal{O}_a(\beta_0) = \{\delta\beta: (\delta\beta)' \mathbf{C} \delta\beta \leq k_a\}$, kde $k_a = \frac{2\sqrt{\delta_{\max}}}{K^{(int)}(\beta_0)}$ a δ_{\max} je dána rovnicí $P\{\chi_{n-k}^2(\delta_{\max}) \geq \chi_{n-k}^2(0; 1 - \alpha)\} = \alpha + \varepsilon$, pak $P\{\mathbf{v}' \Sigma_{22}^{-1} \mathbf{v} \geq \chi_{n-k}^2(0; 1 - \alpha)\} \leq \alpha + \varepsilon$.

Druhá oblast \mathcal{O}_b měří bias odhadu. Nechť $c = a\sqrt{\chi_k^2(0; 1 - \alpha)}$, $k_b = \frac{2c}{K^{(par)}(\beta_0)}$. Jestliže $\delta\beta \in \mathcal{O}_b(\beta_0)$, kde $\mathcal{O}_b(\beta_0) = \{\delta\beta: \delta\beta' \mathbf{F}' \Sigma_{22}^{-1} \mathbf{F} \delta\beta \leq k_b\}$, pak $\forall \{\mathbf{h} \in R^k\} |b_h^*(\delta\beta)| \leq c\sqrt{\mathbf{h}' \mathbf{C}^{-1} \mathbf{h}}$.

Pokud skutečná hodnota parametru β bude ležet v linearizační oblasti, můžeme nelineární model nahradit lineárním.

Postup řešení

Ověření podmínek linearizace

pro $\alpha = 0.05$ a $\varepsilon = 0.04$ dostáváme $\delta_{\max} = 59.699$ Pro

$$k_M = \frac{\sqrt{\boldsymbol{\kappa}'(\delta\boldsymbol{\beta})\boldsymbol{\Sigma}_{22}^{-1}\mathbf{M}_F^{\Sigma^{-1}}\boldsymbol{\kappa}(\delta\boldsymbol{\beta})}}{\delta\boldsymbol{\beta}'\mathbf{C}\delta\boldsymbol{\beta}} \text{ najdeme supremum}$$

$$K^{(int)}(\boldsymbol{\beta}_0) = \sup \left\{ k_M : \delta\boldsymbol{\beta} \in R^k \right\} = 93,126 \text{ Lehce vykreslíme oblast}$$

$$\mathcal{O}_a(\boldsymbol{\beta}_0) \text{ t.j. } \{ \delta\boldsymbol{\beta} : (\delta\boldsymbol{\beta})'\mathbf{C}\delta\boldsymbol{\beta} \leq k_a \} . k_a = \frac{2\sqrt{\delta_{\max}}}{K^{(int)}(\boldsymbol{\beta}_0)} = 0.00737$$

$$\text{Určíme } c = a\sqrt{\chi_k^2(0; 1 - \alpha)} = 0.001 \cdot \sqrt{\chi_2^2(0; 1 - 0.05)} = 0.01\sqrt{5.9915} = 0.0024.$$

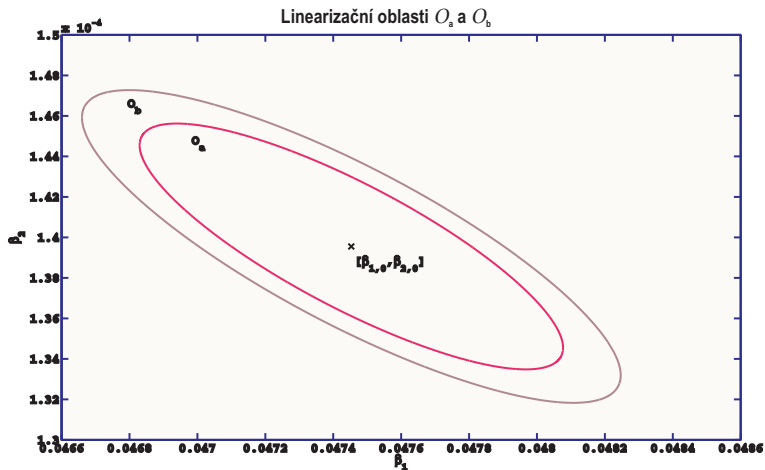
$$\text{Pro } k_P = \frac{\sqrt{\boldsymbol{\kappa}'(\delta\boldsymbol{\beta})\boldsymbol{\Sigma}_{22}^{-1}\mathbf{P}_F^{\Sigma^{-1}}\boldsymbol{\kappa}(\delta\boldsymbol{\beta})}}{\delta\boldsymbol{\beta}'\mathbf{C}\delta\boldsymbol{\beta}} \text{ určíme}$$

$$K^{(par)}(\boldsymbol{\beta}_0) = \sup \left\{ k_P : \delta\boldsymbol{\beta} \in R^k \right\} = 0.40229$$

$$k_b = \frac{2c}{K^{(par)}(\boldsymbol{\beta}_0)} = 0.01193.$$

Postup řešení

Linearizační oblasti



Postup řešení

Model nepřímého měření Langevinovy funkce bez podmínek

Vzhledem k ověřeným podmínkám linearizace lze model psát ve tvaru

$$\mathbf{Y} \sim_{150} \left(\mathbf{F}\Theta, \sigma^2 \mathbf{\Lambda}^{-1} \right),$$

kde $\Theta = [\Theta_1, \Theta_2]'$ je vektor neznámých parametrů, $\sigma^2 \mathbf{\Lambda}^{-1}$ je varianční matice a

$$\{\mathbf{F}\}_i = \frac{\partial \phi(\mathbf{x}_i, \Theta^0)}{\partial \Theta'} = \left(\frac{\partial \phi(\mathbf{x}_i, \Theta^0)}{\partial \Theta_1}, \frac{\partial \phi(\mathbf{x}_i, \Theta^0)}{\partial \Theta_2} \right),$$

je známá matice plánu pro body \mathbf{x}_i , přičemž

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi(\mathbf{x}_i, \Theta)}{\partial \Theta_1} &= \coth(\Theta_2 \cdot \mathbf{x}_i) - \frac{1}{\Theta_2 \cdot \mathbf{x}_i}, \\ \frac{\partial \phi(\mathbf{x}_i, \Theta)}{\partial \Theta_2} &= \frac{-\Theta_1 \cdot \mathbf{x}_i}{\sinh(\Theta_2 \cdot \mathbf{x}_i)^2} + \frac{\Theta_1}{\Theta_2^2 \cdot \mathbf{x}_i}. \end{aligned}$$

Postup řešení

Model nepřímého měření Langevinovy funkce bez podmínek

Observační vektor má tvar

$$\mathbf{Y} = \begin{pmatrix} y_1 - \phi(\mathbf{x}_1, \boldsymbol{\Theta}^0) \\ \vdots \\ y_{150} - \phi(\mathbf{x}_{150}, \boldsymbol{\Theta}^0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 - y_1^0 \\ \vdots \\ y_{150} - y_{150}^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Y_1 \\ \vdots \\ Y_{150} \end{pmatrix}$$

a jeho varianční matice je

$$\text{Var}(\mathbf{Y}) = 0,002^2 \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix} = \sigma^2 \boldsymbol{\Lambda}^{-1},$$

kde hodota 0,002 byla převzata z certifikátu měřicího přístroje.

Postup řešení

Model nepřímého měření Langevinovy funkce bez podmínek

Protože observační vektor \mathbf{Y} představuje korekce průměru tří měření v jednotlivých bodech \Rightarrow BLUE parametru Θ je ve skutečnosti BLUE parametru $\delta\Theta$.

$$\widehat{\delta\Theta} = (\mathbf{F}'\Lambda\mathbf{F})^{-1} \mathbf{F}'\Lambda\mathbf{Y},$$

s varianční maticí

$$\text{Var}(\widehat{\delta\Theta}) = \sigma^2 (\mathbf{F}'\Lambda\mathbf{F})^{-1}.$$

Potom

$$\widehat{\Theta} = \widehat{\delta\Theta} + \Theta^0.$$

Dosažené výsledky

Model nepřímého měření Langevinovy funkce bez podmínek

Přibližné hodnoty počátečního řešení nám byly dodány z Nanocentra UP, tedy

$$(\Theta^0) = \begin{pmatrix} 0,04745 \\ 0,00013 \end{pmatrix}$$

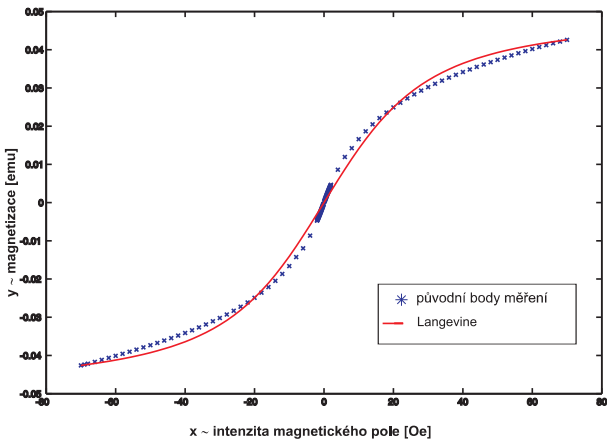
$$\hat{\Theta} = \begin{pmatrix} 0,05127 \\ 0,00007 \end{pmatrix}$$

$$\text{Var}(\hat{\Theta}) = 10^{-003} \cdot \begin{pmatrix} 0,138939 & -0,000443 \\ -0,000443 & 0,000001 \end{pmatrix}$$

Dosažené výsledky

Výsledný fit

Hysterézní smyčka γ Fe₂O₃



Postup řešení

D-optimální návrh měření Langevinovy funkce

Definice

Množina $\epsilon = \{e_1, \dots, e_r\}$ identifikačních znaků přímo měřitelných parametrů se nazývá množinou experimentálních bodů.

Definice

Funkci $\delta : \{e_1, e_2, \dots, e_r\} \rightarrow \langle 0, 1 \rangle$ pro kterou platí

$$\delta_i = \delta(e_i) \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots, r, \quad \sum_{i=1}^r \delta(i) = 1,$$

budeme nazývat plán experimentu.

Číslo $\delta(i)$ udává relativní počet replikací i -té složky observačního vektoru.

Postup řešení

D-optimální návrh měření Langevinovy funkce

Definice

Spektrum návrhu experimentu je

$$Sp(\delta) = \{ \mathbf{e} : \delta(\mathbf{e}) > 0, \mathbf{e} \in \epsilon \}$$

a obsahuje těch n ($n \leq r$) identifikačních znaků množiny experimentálních bodů, kterým plán δ přiřadil nenulovou hodnotu.

Matici plánu \mathbf{F} je tvaru

$$\{\mathbf{F}\}_i = \frac{\partial \mathbf{f}(x_i, \Theta^0)}{\partial \Theta'} = \left(\frac{\partial \mathbf{f}(x_i, \Theta^0)}{\partial \Theta_1}, \frac{\partial \mathbf{f}(x_i, \Theta^0)}{\partial \Theta_2} \right),$$

kde $\mathbf{f}(x_i, \Theta) = \Theta_1 \cdot \coth(\Theta_2 \cdot x_i) - \frac{\Theta_1}{\Theta_2 \cdot x_i}$.

Postup řešení

D-optimální návrh měření Langevinovy funkce

Definice

Informační maticí experimentu nazveme

$$\mathbf{M}(\delta) = \sum_{i \in \text{Sp}(\delta)} \delta(i) \lambda_i \mathbf{f}_i \mathbf{f}_i',$$

kde \mathbf{f}_i' , $i = 1, \dots, r$ je i -tý řádek matice \mathbf{F} .

Popišme nyní způsob realizace měření pro dané $\text{Sp}(\delta)$.

Poznámka

Prvky e_i z množiny $\text{Sp}(\delta)$ nám určují, že měření v i -tém bodě opakujeme r_i -krát. Platí $r_i = \delta(i)N$, kde N je celkový počet všech měření.

Postup řešení

D-optimální návrh měření Langevinovy funkce

Věta

Nechť je dána realizace měření dle plánu experimentu uvedeného v předchozí poznámce. Pro tento návrh δ máme k dispozici nejlepší nestranný lineární odhad parametru (BLUE)

$$\hat{\beta}(\mathbf{Y}_\delta) = (\mathbf{F}'_\delta \mathbf{\Lambda}_\delta \mathbf{F}_\delta)^{-1} \mathbf{F}'_\delta \mathbf{\Lambda}_\delta \mathbf{Y}_\delta$$

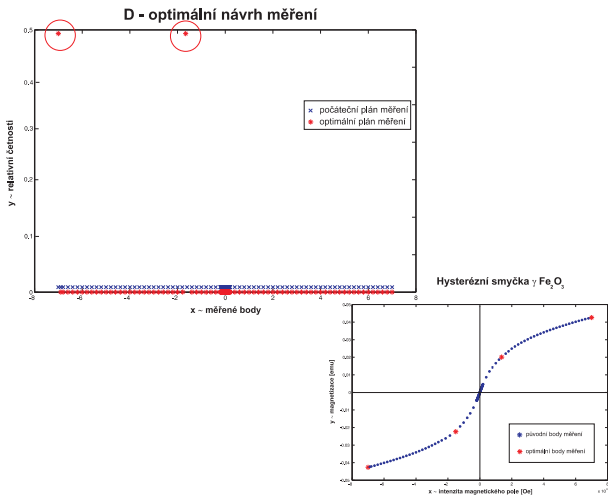
\mathbf{F}_δ a $\mathbf{\Lambda}_\delta$ vytvoříme z vybraných řádky \mathbf{f}_i a $\mathbf{\Lambda}$, $i = 1, \dots, r$, pro které $\mathbf{e}_i \in \text{Sp}(\delta)$

$$\mathbf{\Lambda}_\delta = \begin{pmatrix} \lambda_{i_1} r(i_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_{i_2} r(i_2) & \dots & 0 \\ & & \dots & \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_{i_n} r(i_n) \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Pak kovarianční matice odhadu $\hat{\beta}$ je $\text{Var}(\hat{\beta}(\mathbf{Y}_\delta), N) = \frac{\sigma^2}{N} \mathbf{M}^{-1}(\delta)$

Dosažené výsledky

D-optimální návrh měření Langevinovy funkce



Postup řešení

Odhad parametrů z nového plánu měření

Předpokládejme opět naši známou funkci (1) a znalost vektoru $\phi(\Theta^0)$.

Potom model měření můžeme zapsat takto

$$\bar{\mathbf{Y}}_\delta \sim_4 \left(\mathbf{F}_\delta \Theta, \sigma^2 \mathbf{\Lambda}_\delta^{-1} \right),$$

kde $\Theta = [\Theta_1, \Theta_2]'$ je vektor neznámých parametrů, $\sigma^2 \mathbf{\Lambda}_\delta^{-1}$ je varianční matice a

$$\{\mathbf{F}_\delta\}_i = \frac{\partial \phi(\mathbf{x}_i, \Theta^0)}{\partial \Theta'} = \left(\frac{\partial \phi(\mathbf{x}_i, \Theta^0)}{\partial \Theta_1}, \frac{\partial \phi(\mathbf{x}_i, \Theta^0)}{\partial \Theta_2} \right), \quad i = 1, \dots, 4$$

je známá matice plánu pro body

\mathbf{x}_i , kde $i \in \text{Sp}(\delta_D^*) = \{i : \delta_D^*(i) > 0\} = \{i_1, \dots, i_4\}$.

Postup řešení

Odhad parametrů z nového plánu měření

Nyní

$$\bar{\mathbf{Y}}_{\delta} = \begin{pmatrix} \frac{1}{r_{i_1}} \sum_{i=1}^{r_{i_1}} y_{1,i} - y_{i_1}^0 \\ \vdots \\ \frac{1}{r_{i_4}} \sum_{i=1}^{r_{i_4}} y_{n,i_4} - y_{i_4}^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{Y}_{\delta_1} \\ \vdots \\ \bar{Y}_{\delta_4} \end{pmatrix}$$

je tedy nový observační vektor s varianční maticí ve tvaru

$$\text{Var}(\bar{\mathbf{Y}}_{\delta}) = 0,002^2 \begin{pmatrix} \frac{1}{112} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{113} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{112} \end{pmatrix} = \sigma^2 \mathbf{\Lambda}_{\delta}^{-1},$$

Postup řešení

Odhad parametrů z nového plánu měření

BLUE parametru $\delta\Theta_\delta$ získáme jako

$$\widehat{\delta\Theta}_\delta = (\mathbf{F}'_\delta \mathbf{\Lambda}_\delta \mathbf{F}_\delta)^{-1} \mathbf{F}'_\delta \mathbf{\Lambda}_\delta \bar{\mathbf{Y}}_\delta,$$

s varianční maticí

$$\text{Var}(\widehat{\delta\Theta}_\delta) = \sigma^2 (\mathbf{F}'_\delta \mathbf{\Lambda}_\delta \mathbf{F}_\delta)^{-1}.$$

Potom

$$\widehat{\Theta}_\delta = \widehat{\delta\Theta}_\delta + \Theta_\delta^0.$$

Dosažené výsledky

Odhad parametrů z nového plánu měření

Přibližné hodnoty počátečního řešení jsme převzali z výsledných hodnot modelu nepřímého měření vektorového parametru, tedy

$$(\Theta^0) = \begin{pmatrix} 0,051275 \\ 0,000079 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\Theta} = \begin{pmatrix} 0,050971 \\ 0,000087 \end{pmatrix}$$

$$\text{Var}(\hat{\Theta}) = 10^{-004} \cdot \begin{pmatrix} 0,255463 & -0,000763 \\ -0,000763 & 0,000003 \end{pmatrix}$$

Srovnání

Langevinova funkce před a po provedení D-optimálního plánu měření

⇒ Nepřímé měření před provedením designu

$$\hat{\Theta} = \begin{pmatrix} 0,05127 \\ 0,00007 \end{pmatrix}$$

$$\text{Var}(\hat{\Theta}) = 10^{-003} \cdot \begin{pmatrix} 0,138939 & -0,000443 \\ -0,000443 & 0,000001 \end{pmatrix}$$

⇒ Nepřímé měření po provedení designu

$$\hat{\Theta} = \begin{pmatrix} 0,050971 \\ 0,000087 \end{pmatrix}$$

$$\text{Var}(\hat{\Theta}) = 10^{-004} \cdot \begin{pmatrix} 0,255463 & -0,000763 \\ -0,000763 & 0,000003 \end{pmatrix}$$

Parametr	Model pred designem	Model po designu
S	0,000951967410	0,000919584782
s_e^2	0,000002092236	0,000002021065
Index determinace	0,9978	0,9999

Fyzikální podklady

Brillouinova funkce

Léon Brillouin (7. srpen 1889 Sevres - říjen 1969 New York) byl francouzský fyzik, jenž se zabýval především kvantovou mechanikou a fyzikou pevných látek. Navrhl, že pro popis kvantového chování lze místo Langevinovy funkce lze použít jinou funkci

$$y = \Theta_1 \cdot \coth(\Theta_2 \cdot x) - \Theta_3 \cdot \coth(\Theta_4 \cdot x), \quad (7)$$

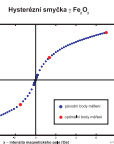
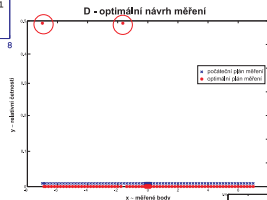
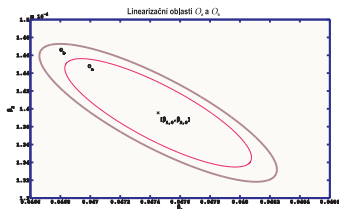
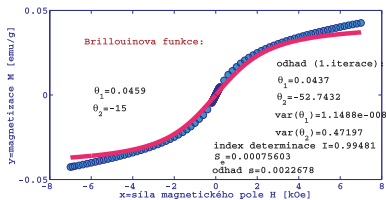
kde parametry Θ_1 a Θ_2 jsou fyzikální konstanty charakterizující jednoznačně zkoumaný nanomateriál.

Tento předpis byl ale zpočátku velice zrádný a tedy bylo nutno učít se na jisté aproximaci, kterou navrhl Arrot (2009) a je ve tvaru

$$y = \Theta_1 \cdot \frac{x}{\sqrt{x^2 - \Theta_2^2}} \quad (8)$$

Přehled výsledků

Odhady, D-opt. design, linearizační oblasti



Vyčíslení nákladů po navržnutí D-optimálního plánu měření

Kalkulace přímých nákladů na měření

Energetické a finanční náklady měření superparamagnetických smyček na magnetometru MPMS-XL 7 od firmy QUANTUM DESIGN, U.S.A. jsou dány následující rozvahou:

Měření 4 bodů (i s teplotní stabilizací)

- celková délka měření 0 hodin a 48 minut,
- spotřeba hélia: 0,7 l,
- ceník: 1 l hélia = 270 Kč, 24 h provoz magnetometru (spotřeba elektřiny): 3600 Kč
- celkové přímé náklady na měření: 189 Kč + 120 Kč = 309 Kč

$$1650 \text{ Kč} > 309 \text{ Kč}$$

Karusch (1963) uvádí 4 interakční možnosti mezi matematikou a empirickou vědou:

- přímé použití bez matematické inovace, matematický model se považuje za adekvátní obraz reality
- invenční použití: odvození nových či modifikace existujících modelů
- modelování v situacích, kdy matematická reprezentace není známa
- tvorba teorií různých stupňů abstraktnosti

V našem případě jsme ve zvláštní situaci — máme k dispozici dva odlišné modely (Langewinova a Brellouinova funkce). Oba modely — obě hypotézy — ověříme na datech naměřených k tomuto účelu. Výběr dat použijeme v testovacích modelech. Úloha testovacího modelu pro obě alternativy (Langewinova a Brellouinova funkce) nespočívá v přímé odpovědi na danou fyzikální úlohu, není v demonstrování pravdy ale ve vypočítání pravděpodobnosti, která je podkladem pro naše rozhodnutí, zda model jevu přijmeme nebo zavrhneme. V silně negativním případě daný model zamítneme definitivně, v pozitivním případě model přijmeme.

Je ale důležité si uvědomit, že jiná data model mohou zamítnout (falzifikovat). Tato skutečnost silně relativizuje pojem pravdy v empirických vědách. Výsledkem statistického testu je tedy číslo, které statistik interpretuje ve své řeči, t.j. zjišťuje pravděpodobnost chyby, které se dopouštíme, když přijímáme nevhodný model anebo když zamítáme vhodný model. Žádná matematika nedává fyzikovi do ruk pravdu, fyzik se musí sám rozhodnout, zda jeho hypotéza je přijatelná.

Vhodnost modelu se posilňuje nejen induktivním ověřováním na co největším počtu případů, ale zejména jejich infiltrováním do existujících fyzikálních teorií, což jim zajistí deduktivní potvrzení.

Použité zdroje

- 1 Poole, Ch. P.; Owens, F. J.: Introduction to Nanotechnology, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.
- 2 J. Tuček, Magnetismus nanočástic oxidů železa a dvojného perovskitu typu $\text{Sr}_2\text{FeRuO}_6$, Disertační práce, PŘF UP Olomouc, 2008.
- 3 J. Tuček, R. Zboril, D. Petridis, Maghemite Nanoparticles by View of Mössbauer Spectroscopy, J. Nanosci. Nanotechnol. 6, 926 (2006).
- 4 Jiří Anděl: Základy matematické statistiky, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2002
- 5 Lubomír Kubáček, Ludmila Kubáčková: Statistika a metrologie, UP Olomouc, 2000
- 6 Jaroslav Marek, Pavel Tuček: Statistické algoritmy pro aproximaci Lorentzovy funkce, KMAaAM PŘF UP Olomouc, Preprint 9/2009,
- 7 J.L.Dormann, D.Fiorani, and E.Tronc, Advances in Chemical Physics, edited by I.Prigogine and S.A.Rice, John Wiley, New York (1997), Vol.98, p. 283. <http://mant.upol.cz/cs/preprinty.asp>