

Lublin, dnia 3.02.2023

Prof. dr hab. Anna E. Kozioł

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. Szymona SUTUŁY

pt. ON THE ACCURACY AND PRECISION OF X-RAY AND NEUTRON
SINGLE CRYSTAL GLYCINE RESULTS

Ogólna charakterystyka. Rozprawa została wykonana przez Doktoranta pod opieką naukową prof. dr. hab. Krzysztofa Woźniaka i dr Maury Malińskiej. Badania były przeprowadzone na Wydziale Chemii oraz w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego.

Doktorant jest absolwentem interdyscyplinarnego kierunku studiów *Inżynieria Nanostruktur* na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Warszawskiego; licencjat przygotował na Wydziale Fizyki, a stopień magistra uzyskał na Wydziale Chemii.

Tematyka taka jak ocenianie doktoratu jest dość rzadko podejmowana, ale nad wyraz istotna dla eksperymentatorów. Autor zajmuje się problemami technik eksperymentalnych dyfrakcji promieni rentgenowskich i neutronów na monokryształach. Pierwszym celem pracy jaki postawił sobie Doktorant jest zbadanie, czy w czasie neutronowych eksperymentów dyfrakcyjnych może być zaobserwowane zjawisko anharmonicznego ruchu atomów wodoru w sieci krystalicznej. Drugi problem to możliwość wykonywania pomiarów pod wysokimi ciśnieniami z taką dokładnością, aby możliwe było wyznaczanie eksperymentalnych rozkładów gęstości elektronowych. Trzecim zagadnieniem jest sprawdzenie powtarzalności dokładności i precyzji pomiarów oraz wyników obliczeń otrzymywanych w oparciu o jednokrotne i wielokrotne eksperymenty dyfrakcyjne wykonywane dla tego samego kryształu.

Już na wstępie chciałam zgłosić uwagę, co do tytułu dysertacji. W świetle podanych powyżej celów rozprawy – moim skromnym zdaniem – bardziej precyzyjnym tytułem byłby na przykład: *On the accuracy and precision of results of X-ray and neutron diffraction on glycine single-crystal*. Takie brzmienie jest też bliższe tytułowi podanemu przez Doktoranta w streszczeniu w języku polskim: *O dokładności i precyzji rezultatów rentgenowskich i neutronowych badań dyfrakcyjnych wykonanych na monokryształach glicyny*.

Formalna charakterystyka pracy. Podstawą rozprawy doktorskiej jest monografia opracowana w języku angielskim. Zawiera ona 197 stron oraz aneks (36 stron). Praca przygotowana jest w klasycznym stylu układu treści: *wstęp teoretyczny – badania własne – podsumowanie – spis odnośników*. Na początku Autor podaje informacje o sposobie otrzymywania form polimorficznych glicyny, o ich strukturze i przejściach fazowych; definiuje

pojęcie kryształu, jego sieci rzeczywistej i odwrotnej, jedno z praw dyfrakcji – mianowicie prawo Bragga, interpretujące zjawiska rozproszenia i dyfrakcji promieni rentgenowskich. Później definiuje atomowy czynnik rozpraszania promieni rentgenowskich, sposoby opisu gęstości elektronowej atomów, uwzględniające sferyczne i asferyczne „kształty” rozpraszających atomów. W dalszej części Doktorant opisuje pokrótce teorię ruchów atomów w kryształach w przybliżeniu izotropowym i anizotropowym, a następnie jako ruchy anharmoniczne. W kolejnych rozdziałach (2.7 – 2.13) omówione są składowe intensywności wiązki dyfrakcyjnej i krótki opis pomiaru tych intensywności oraz metodyka obliczeń i programy stosowane w analizie strukturalnej monokryształów (CrysAlis, APEX, SHELX, Olex2, Jana, Sortav, MoPro, Crystal Explorer).

Od strony 74. mgr Szymon Sutula prezentuje badania własne: wykonane eksperymenty i przeprowadzone na ich podstawie obliczenia. Rozdział 3.1 to neutronograficzne badania potencjalnych ruchów anharmonicznych atomów wodoru; w Rozdziale 3.2 analizowane są możliwości badania rozkładu gęstości elektronowej w kryształach pod wysokim ciśnieniem, a w Rozdziale 3.3 – wielokrotne pomiary (na tym samym kryształach) dyfrakcji promieni rentgenowskich i neutronów. W każdym rozdziale opisane jest przygotowanie próbek, pomiary dyfrakcyjne (rentgenowskie i/lub neutronowe), następnie sposoby udokładniania parametrów modelu. Każdy z rozdziałów kończy się wnioskami. Końcowe wnioski (4 strony) i odnośniki literaturowe (225 pozycji) zamykają zasadniczą część dysertacji. Natomiast w Suplemencie zawarte są szczegółowe wartości opisujące sieci kryształu, modele cząsteczek, dane dotyczące oddziaływań w międzycząsteczkowych itp., uzyskane z różnych eksperymentów.

Ocena merytoryczna pracy

Główną metodą analityczną zastosowaną przez mgr. Szymona Sutulę była analiza strukturalna monokryształów. Cechą charakterystyczną metod dyfrakcyjnych jest takie dopasowanie modelu strukturalnego do eksperymentu, aby uzyskać minimalne różnice pomiędzy obserwowanymi i obliczonymi intensywnościami wiązek dyfrakcyjnych. Stąd celem i przedmiotem pracy jest analiza metodyki badań dyfrakcyjnych rentgenowskich i neutronowych. Mgr Szymon Sutula testował zarówno metodykę pomiarów, jak i obliczeń, bazując na kryształach jednej z odmian polimorficznych glicyny. Cząsteczka glicyny, $C_2H_5O_2N$, jest niewielka, co wymaga udokładniania relatywnie małej liczby parametrów atomowych. Ponadto wybór obiektu jest o tyle ważny, że w badaniach neutronowych konieczne jest użycie monokryształu o dość dużych wymiarach, a takie można uzyskać dla α -glicyny.

Doktorant zaplanował systematyczne prace, mając na uwadze trzy wymienione wcześniej zadania.

(I) Ponieważ każdy atom w sieci kryształu drga wokół swojej pozycji równowagowej, opis gęstości prawdopodobieństwa znalezienia atomu w tym obszarze jest wyznaczany przy pomocy atomowych parametrów przemieszczenia (ADP). Stosowane jest zazwyczaj harmoniczne przybliżenie zachowania atomów, w dwu wariantach: (a) ruch może być uznany za izotropowy, czyli jako symetryczna sfera, gdzie wszystkie kierunki odchylenia są równocenne lub (b) można też opisywać atomy w ruchu anizotropowym, gdzie bryłą opisującą ruch jest elipsoida trójosiowa. Natomiast obserwacja resztkowej gęstości

elektronowej po końcowym udokładnieniu struktury, będąca miarą niewymodelowanej gęstości obserwowanej, jest objawem odstępstwa od zachowania harmonicznego. Stąd celem pierwszego zadania opisywanego w rozprawie doktorskiej mgr. Szymona Sutuly było określenie, czy możliwe jest zaobserwowanie w strukturze efektów anharmonicznych atomów najbliższych, czyli wodoru, i sprawdzenie jakie zmiany pociąga za sobą fakt wymodelowania takich drgań dla wszystkich pięciu atomów wodoru.

Eksperymenty dyfrakcji neutronowej zostały wykonane w dwóch temperaturach – 90 i 200 K. Bazując na zebranych danych, Doktorant oprócz modelu zawierającego anharmoniczny opis atomów wodoru, w celach porównawczych utworzył model zawierający harmoniczny anizotropowy opis atomów (pomniejszony o 50 parametrów udokładnianych). Modele zostały porównane poprzez zestawienie wartości końcowych parametrów dokładniania (R_1 i Goof) oraz testy. Okazało się, że wyniki tych wstępnych porównań nie są jednoznaczne, nie wskazują na wyraźnie lepszą zgodność określonego modelu z eksperymentem. Przeanalizowane zostały też wartości ADP i parametrów geometrycznych, takie jak długości wiązań i kąty walencyjne, czy oddziaływania międzycząsteczkowe. Doktorant korelował te wartości, otrzymane dla obu modeli w obu temperaturach pomiarowych, z parametrami komórki elementarnej i rozdzielczością.

Analiza wyników wskazuje na jednoznaczny wniosek, iż anharmoniczne drgania atomów wodoru nie zostały dostrzeżone i model harmoniczny ma lepiej dopasowane statystyki zgodności względem zmierzonych danych. Jednak eksperyment przeprowadzony w 200 K sugeruje, że udokładnienie parametrów Gram-Charliera prowadzi do modelu o wyższej zgodności ze zmierzonymi intensywnościami. Wynika to nie tylko z wartości parametrów, ale także z testu Prince-Spigelmana, jednak otrzymane współczynniki Gram-Charliera mają niski stosunek wartości do niepewności, co utrudnia jednoznaczne wnioskowanie.

(2) Drugie zadanie realizowane w toku rozprawy doktorskiej mgr. Szymona Sutuly, to wyznaczenie rozkładu gęstości elektronowej w badaniach kryształów pod wysokim ciśnieniem. Wykonanie takich badań wymusza pomiar intensywności rentgenowskich/synchrotronowych danych dyfrakcyjnych do bardzo wysokiej rozdzielczości, z jak najmniej zakłóconym sygnałem. Jednak sama technika pomiarowa pod wysokimi ciśnieniami wymaga zastosowania komory o specjalnej konstrukcji. Komora zbudowana jest z kryształów diamentu (kowadła) i rubidu (wskaźnika ciśnienia), i posiada metalowe pierścienie uszczelnieniające. Wprowadza to nieuniknione niekorzystne efekty do rejestrowanego obrazu sieci odwrotnej badanego kryształu, bo dyfrakcja zachodzi na układzie wieloskładnikowym. Dodatkowo, budowa komory (okienko) ogranicza kąty Bragga, a w konsekwencji zbiór obserwowanych refleksów ma obniżoną rozdzielczość i zawiera tylko części sfery Ewalda. Procedura separacji obrazów poszczególnych składników musi być przeprowadzana ręcznie i precyzja dokonanych separacji wpływa na jakość otrzymanego zbioru intensywności refleksów badanego kryształu.

Mając to na uwadze, Doktorant w celach porównawczych zaplanował wykonanie dwu równoległych eksperymentów. Wysokociśnieniowy pomiar (HP) dla kryształu α -glicyny został wykonany na stacji synchrotronowej (pod ciśnieniem 1.55 GB, $\lambda = 0.4166 \text{ \AA}$), a drugi (FD) – referencyjny, na kryształach w warunkach pokojowych przy pomocy typowego dyfraktometru ($\lambda \text{ MoK}\alpha$). Drugi pomiar miał określić ‘wzorzec’ wymiaru sfery Ewalda dla

pierwszego, zawierając taką samą ilość refleksów dla glicyny (pomiar wykonany dla jednakowych $\sin\theta/\lambda$). W ten sposób mgr Szymon Sutuła stwierdził, że po optymalizacji warunków maksymalna rozdzielczość pomiaru wysoko-ciśnieniowego synchrotronowego to $1.1 \text{ \AA}^{-1}$, i kompletność 78%, gdy kryształ glicyny ma ścianę (110) prostopadłą do wiązki.

Porównanie wartości typowych wskaźników udokładniania, ADP, geometrii cząsteczek i oddziaływań międzycząsteczkowych oraz map gęstości elektronowej (deformacyjnej, całkowitej, różnicowej), uzyskanych dla modeli HP i FD wykazało w niektórych przypadkach mało istotne różnice, w granicach odchylenia standardowego, w szczególności dla atomów niewodorowych. Wydaje się, że szum wynikający z pomiaru w komorze podlega rozkładowi normalnemu i nie powinien wprowadzać systematycznych odchyień do otrzymanego modelu, a jedynie zwiększać niepewność wartości otrzymanych parametrów. Dlatego otrzymane modele rozkładu gęstości elektronowej, uzyskiwane na podstawie badań wysoko-ciśnieniowych, nawet z kompletnością danych równą 65%, mogą być uznane za odzwierciedlenie sytuacji rzeczywistej, o ile pomiary i obróbka danych spełniły odpowiednie kryteria, ale nie mogą być podstawą do precyzyjnych analiz.

(3) Trzecia część analiz opisywanych przez Doktoranta dotyczy oceny jakości wartości parametrów otrzymanych z pomiarów dyfrakcyjnych rentgenowskich i neutronowych oraz obliczeń zakładających zdefiniowane modele strukturalne cząsteczek. W celu wyznaczenia dokładności i precyzji wybranych parametrów opisujących strukturę kryształów α -glicyny mgr Szymon Sutuła bazował na seriach ośmiu rentgenowskich i ośmiu neutronowych pomiarów dyfrakcyjnych wykonanych w temperaturze 90 K.

Każdy eksperyment powinien posiadać wysoką precyzję i dokładność. Podczas wszystkich pomiarów dochodzi jednak do różnego rodzaju błędów. Jedne z nich są losowe i wtedy wartość wyznaczonego parametru ma identyczne podobieństwo zaburzenia. Trudno jest je wyeliminować, ale losowy charakter tych błędów sprawia, że można zmniejszyć ich udział poprzez wielokrotne powtarzanie tego samego pomiaru. Statystyka pozwala wtedy wyznaczyć wartość średnią i odchylenie standardowe. Błędy losowe obniżają precyzję pomiaru, nie mają jednak wpływu na dokładność. Z kolei błędy systematyczne zawsze zafałszowują prawdziwą wartość w ten sam sposób i przeważnie są skutkiem zastosowanych uproszczeń, zaokrągleń lub niewłaściwej kalibracji sprzętu. Wykrycie tego błędu jest możliwe przez porównanie wyników z różnych metod. Błędy systematyczne skutkują przesunięciem wartości całej populacji parametrów.

W pierwszy rzędzie Doktorant analizował dla każdego pomiaru wartości parametrów komórki elementarnej i ich odchylenia standardowe, statystykę refleksów i uzyskane wartości wskaźników udokładniania struktur. Dalsze analizy objęły wartości parametrów atomowych ($\text{ADP} - U_{eq}$) oraz geometrię cząsteczek (długości wiązań, kąty walencyjne i torsyjne). Porównania wykonane osobno dla każdego parametru i źródła promieniowania pozwoliły na oszacowanie czy oprogramowanie poprawnie estymuje niepewność, a jeśli nie, to czy ma preferencje do zaniżania czy zawyżania jej wartości. Doktorant wykonał porównanie otrzymanych wyników między dwoma metodami na podstawie stopnia nakładania się spodziewanych populacji oraz, w bardziej ilościowy sposób, za pomocą testu sprawdzającego hipotezę zerową, że obie zebrane próby pochodzą z populacji o identycznej wartości średniej. Otrzymane wyniki (Tabela 52) sugerują, że wyznaczone parametry komórki elementarnej

kryształów glicyny w badaniach rentgenowskich mają dużo gorszą precyzję niż deklarowana przez oprogramowanie, natomiast dla pomiarów neutronowych został zaobserwowany odwrotny efekt i wartości niepewności są wyraźnie mocno zawyżone. Ewaluacja dokładności wartości parametrów otrzymanych w pomiarach rentgenowskich wskazuje, że pomiary/obliczenia mają tendencję do zawyżania wartości U_{eq} dla atomów wodoru oraz zaniżania długości wiązań z atomami wodoru. Dokładniejsza analiza wskazuje, że długości wiązań typu N-H są mocniej niedoszacowane niż wiązania typu C-H. Szczegółowe analizy zależności pomiędzy wartościami poszczególnych grup parametrów uzyskanych w obu metodach wykazują, że nie jest możliwe wyprowadzenie jednoznacznych i ogólnych wniosków, które da się uogólnić na dowolne przypadki.

Wnioski prezentowane w rozprawie, otrzymane przez Doktoranta w oparciu o precyzyjne pomiary, pozwoliły na określenie wpływu jakości eksperymentów dyfrakcyjnych wykonywanych z użyciem promieniowania rentgenowskiego, synchrotronowego oraz neutronów, na możliwości adekwatnego zastosowania modeli strukturalnych w obliczeniach krystalograficznych. Niniejsza rozprawa daje również wskazówki doboru odpowiedniej metodyki pomiarowej i obliczeniowej do rozwiązywania problemów związanych z precyzyjnym określaniem gęstości elektronowych w fazach stałych. Rozprawa doktorska mgr. Szymona Sutuły stanowi bardzo istotny wkład w systematyczny rozwój nowoczesnych technik badawczych.

Charakterystyka redakcji rozprawy

Istotnych błędów merytorycznych w tekście rozprawy doktorskiej nie znalazłam, jest napisana logicznie i poprawnym językiem. Zauważyłam kilka przypadków „literówek” i użycia potocznych wyrażen (żargonu laboratoryjnego).

Na podkreślenie zasługuje staranna edycja i szata graficzna tekstu. Doktorant umieścił w pracy – nie licząc Suplementu – 48 rysunków (w tym kilka 8-stronicowych) oraz 52 tabele. Bardzo przejrzyste ilustracje ułatwiają analizę tekstu.

Zastrzeżenia mam tylko, co formy cytowania kilku odnośników [19, 20, 21, 54, 159, 187, 192] oraz jednostek podanych w Tabeli S5.

Wnioski końcowe

Prace z tematyki doktoratu nie zostały jeszcze opublikowane, jednak mgr Szymon Sutula posiada istotny dorobek publikacyjny. W latach 2017-2023 ukazało się 8 publikacji, w których jest współautorem. Wszystkie czasopisma (Crystal Growth & Design, Dalton Trans., IUCr, Inorganica Chimica Acta, Journal of Solid State Chemistry, Scientific Reports), w których ukazały się te prace są prestiżowe dla tej dziedziny badań, czyli analizy strukturalnej związków koordynacyjnych makrocycli, bimetalicznych siarczków i selenków, wpływu wysokich ciśnień na strukturę halogenotoluenów, zeolitu czy grossularu.

Ponad to Doktorant brał czynny udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych, na których prezentował 21 komunikatów konferencyjnych.

Istotne jest również to, że grupa badawcza promotora, prof. dr. hab. Krzysztofa Woźniaka, od kilkunastu lat wykonuje prace mające na celu ulepszenie metodyki analiz strukturalnych, tak aby najnowsze możliwości techniczne aparatury były wykorzystywane z jak największymi sukcesami. Doktorat mgr. Szymona Sutuły, finansowany przez kilka stypendiów i grantów

naukowych, poszerza tę wiedzę. W całej rozprawie zarówno prezentacja jak i dyskusja wyników są precyzyjne i logiczne. Dobór materiału chemicznego i odpowiednia metodyka badań umożliwiły spójną dyskusję wyników. Powyższe wyniki badań i ich analiza stanowią bardzo istotny wkład w osiągnięcia nauki, a w szczególności – metodyki badań strukturalnych.

Posumowanie opinii

Należy podkreślić, że mgr Szymon Sutuła zrealizował cele swojego doktoratu przedstawionego w celu uzyskania stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplina nauki chemiczne.

Prezentowana rozprawa doktorska pt. *On the accuracy and precision of X-ray and neutron single crystal glycine results*, którą Rada Naukowa Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego przedstawiła mi do oceny, spełnia wszelkie wymogi określone w ustawie *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz.U. 2018, poz. 1668).

Na tej podstawie wnoszę o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr. Szymona Sutuły do publicznej obrony.


/Anna E. Kozioł/