



DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
AARHUS UNIVERSITY

Prof. Andrzej Kudelski
Dean of Chemistry Department
Warsaw University
Pasteura 1
02093 Warszawa
Poland

Evaluation of the PhD dissertation of Marcin Stachowicz

Center for Materials
Crystallography

Bo Brummerstedt Iversen

Professor, dr. scient. et techn.
Director

Date: September 24th 2017

Direkte tlf.: +45 8715 5982
Fax: +45 8619 6199
E-mail: bo@chem.au.dk

Web: cmc.chem.au.dk

Afs. CVR-nr.: 31119103

Page 1/3

Dear Madam or Sir,

It is a great pleasure to write this evaluation of the dissertation of Marcin Stachowicz entitled "*X-ray studies of structure and quantitative distribution of electron density of minerals*".

The thesis is written in excellent English and it is 138 pages long including 15 pages of appendices with CIF files and residual density plots. The overall theme of the thesis is to apply modern single crystal crystallographic methods in mineralogy with very detailed crystal structure investigations as well as X-ray charge density investigations. The thesis is divided into six chapters with chapters 3, 4, 5 covering the specific research projects.

The thesis begins with an introduction to crystallography and mineralogy with emphasis on the historical development in Poland.

In chapter two basic crystallographic theory is discussed e.g. with introduction of the lattice concept and various structure factor formalisms. Aspherical density models are introduced as well as the Atoms in Molecules (AIM) method for analyzing electron density distributions. Advanced methods for categorization of chemical bonding are introduced in the form of ELF and non-covalent interaction indices. This is followed by discussion of Hirschfeld surface analysis of atomic interactions in crystals. The chapter concludes with brief description of the experimental methods applied in the thesis: X-ray diffraction, thermal analysis, XPS and electron microprobe analysis.

In general chapter two is very well written demonstrating that the candidate has in depth understanding of the topic. Since the structure factor has a central standing in the research the candidate could have included some discussion about the approximation involved in the used expressions with specific explanation of the physical meaning of the temperature factor. This is important when discussing possible errors in refinements e.g. in relation to systematic errors in the data or the reliability of refined atomic occupancies. One could also inquire why the multipole expansion is broken



at $l = 4$. Are there alternative descriptions of aspherical electron densities? Is it possible to use other data than single crystal X-ray diffraction data, and what are the pros and cons between different methods? In the AIM approach density maxima are identified as atoms. Are maxima only found at nuclear positions?

The first of the specific scientific studies is treated in chapter 3, which concerns alumohydrocalcite. The structure and chemical formula of this mineral is commonly referred to as $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Samples of the mineral were characterized by detailed TGA and single crystal X-ray diffraction. The careful TGA analysis (although there is a typo in the weights of the sample) clearly reveals that the water content is four rather than three. The single crystal X-ray diffraction analysis was carried out on a tiny specimen of $70 \times 3 \times 3 \mu\text{m}$ providing excellent data. The crystal structure is discussed in detail and compared with related structures with emphasis on the water molecules, and the discussion also involves application of Hirshfeld surfaces. Throughout the chapters excellent structural drawings are provided and all in all it is a strong contribution to structural science.

The crystal used in the studies, although very small, is highly anisotropic. The candidate could have included discussion about absorption correction. The key questions of the structure concern the water molecules. Would void space analysis provide additional insight? It is stated that the visual similarity of all plots for the dundasite group is very convincing: what specific features does this refer to? In the case of para-alumohydrocalcite with 6 water molecules it would be of interest to know more about previous studies (e.g. unit cell or how was water content determined).

Chapter four deals with the highly complex structures of the Chevkinite group, where solid solutions provide a very rich chemistry. Sr-Zr bearing perriete is studied using crystal structure refinements, and this is followed by a study of Nb rich Chevkinite-(Ce). The latter study also uses XPS to analyse possible atomic oxidation states in the crystal structure and it involves studies of crystals with different thermal history. Once again the exposition demonstrates that the candidate is a skilled and careful crystallographer with an excellent overview of the specific topic.

The structural refinements include occupancies of multiple cations on the same sites, and a concise description of the varied parameters and constraints would have helped assess the reliability of the model. How strong is the correlation with the ADPs, and have the physical soundness of the ADPs been evaluated e.g. by multi-temperature studies. What is the expected temperature evolution of ADPs? Could one use other methods to obtain information about the metal sites and their coordination? In mineralogy crystal structures are typically considered fully ionic, but this is in



contrast to the later use of density based methods (AIM). Does the candidate e.g. expect Ti^{4+} ions in the crystal? When using XPS what is probed? Throughout the thesis a lot of discussion is based on Shannon ionic radii. What are the limitations of these values? One could e.g. mention the Shannon value for hydrogen. Are there better models available in the literature e.g. based on AIM?

Chapter five provides an extraordinary high resolution X-ray electron density study of fluorite, CaF_2 . A very impressive data set extending to $\sin\theta/\lambda$ of 1.63 \AA^{-1} has been measured using a conventional X-ray source. The data were analysed with multipole modelling and subsequently the derived density was analysed with a wealth of different descriptors including AIM, ELF and NCI. High quality density deformation maps revealed a polarization of the fluoride ion. Reliable atomic charges are reported and details of the individual bonding interactions are obtained. It is a high quality electron density study of an archetypical mineral structure.

In the multipole model the diffuse density on Ca is not explicitly modelled. It would be nice to have a plot of the scale factor versus $\sin\theta/\lambda$ to probe possible problems with extinction correction. How many measured data contain information about the diffuse Ca density? Since the data have very high resolution they may contain information about core electron deformation. Was refinement of core features attempted? Do you expect core deformation in a highly ionic structure? The ADPs provide information about the lattice dynamics of CaF_2 , but the values are not explicitly discussed. A comparison with theory would also be illuminating since the experimental data have unusually high resolution.

Overall the present PhD thesis contains a large amount of highly skilled and diverse research of broad interest in mineralogy, crystallography and structural science in general. Both the measurements and the data analysis appear to be carried out with great skill and patience. Through meticulous experimental work new structural models have been proposed for various mineral samples and the standard single crystal method is expanded to X-ray electron density analysis in the case of fluorite. The latter study is probably one of the studies with highest resolution ever obtained at a conventional X-ray source. There is no doubt that Marcin Stachowicz has significantly advanced the field of mineralogy and crystallography, and the thesis fulfills all requirements for being assessed in an oral defence.

Best regards,

Bo Brummerstedt Iversen

Tłumaczenie recenzji napisanej przez Prof. Bo Brummerstedt Iversen'a

Ocena rozprawy doktorskiej Marcina Stachowicza

Droży Państwo,

Z wielką przyjemnością piszę tę ocenę dysertacji Marcina Stachowicza zatytułowaną *"Rentgenowskie badania struktury i rozkładu ilościowego gęstości elektronowej minerałów"*.

Praca jest napisana w języku angielskim w świetnym stylu, ma 138 stron włączając 15 stron załączników z plikami CIF i wykresami gęstości residualnej. Ogólnym tematem pracy jest zastosowanie nowoczesnych metod krystalografii na monokryształach w mineralogii z zastosowaniem bardzo szczegółowych badań struktury krystalicznej jak również rentgenowskich badań rozkładu gęstości elektronowej. Praca jest podzielona na sześć rozdziałów, z rozdziałami 3, 4, 5 obejmującymi konkretne projekty badawcze.

Praca rozpoczyna się od wstępu do krystalografii i mineralogii z naciskiem na historyczny aspekt ich rozwoju w Polsce.

W rozdziale drugim omówiono podstawowe zagadnienia z teorii krystalografii, przykładowo wprowadzono koncepcję sieci krystalicznej i różnych formalizmów czynnika struktury. Przedstawione zostały modele asferycznej gęstości elektronowej oraz Model Atomów w Częsteczkach, metoda analizy rozkładu gęstości elektronowej. Zaawansowane metody charakteryzacji wiązania chemicznego wprowadza się w postaci ELF oraz wskaźników oddziaływań niekowalencyjnych. Następnie przeprowadzona jest dyskusja na temat oddziaływań atomowych w kryształach za pomocą powierzchni Hirschfelda. Rozdział zakończony jest krótkim opisem metod eksperymentalnych zastosowanych w pracy: dyfrakcja rentgenowska, analiza termiczna, XPS i analiza mikrosondą elektronową.

Ogólnie rozdział drugi jest bardzo dobrze napisany, pokazuje, że kandydat wykazuje się dogłębnym zrozumieniem tematu. Ponieważ czynnik struktury ma ogromne znaczenie dla opisywanych badań, kandydat mógł uwzględnić dyskusję na temat niektórych przybliżeń związanych z używanymi wyrażeniami, w szczególności znaczenia fizycznego czynnika temperatury. Jest to ważne podczas omawiania możliwych błędów w udokładnieniach, np. w odniesieniu do błędów systematycznych czy wiarygodności udokładnienia obsadzenia danego atomu. Można również zapytać, dlaczego rozwinięcie multipolowe ograniczone jest do $l = 4$. Czy istnieją alternatywne opisy asferycznej gęstości elektronowej? Czy możliwe jest wykorzystanie innych danych niż dane z dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach, oraz jakie są zalety i wady poszczególnych metod? W podejściu AIM maksima gęstości elektronowej identyfikowane są jako atomy. Czy maksima zlokalizowane są jedynie w pozycjach atomowych?

Pierwsze z właściwych badań naukowych są przedstawione w rozdziale 3, który dotyczy alumohydrokalcytu. Struktura i wzór chemiczny tego minerału jest powszechnie określany jako $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Próbkę minerału zostały scharakteryzowane szczegółową analizą TGA oraz przez dyfrakcję rentgenowską na monokryształach. Dokładna analiza TGA (choć w podanych odważkach próbki występuje literówka) wyraźnie pokazuje, że zawartość wody wynosi cztery zamiast trzech. Analizę dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach przeprowadzono na bardzo małym okazie o wymiarach $70 \times 3 \times 3 \mu\text{m}$, który dostarczył doskonałych danych. Struktura kryształu jest szczegółowo omawiana i porównywana z pokrewnymi strukturami, z naciskiem na cząsteczki wody, a dyskusja obejmuje również zastosowanie powierzchni Hirshfelda. W rozdziałach przedstawione są doskonałe rysunki konstrukcyjne, które w sumie stanowią silny wkład w naukach strukturalnych.

Zastosowany w badaniach kryształ, choć bardzo mały, jest wysoce anizotropowy. Kandydat mógł włączyć dyskusję o poprawce na absorpcję. Kluczowe pytania dotyczące struktury dotyczą cząsteczek wody. Czy analiza pustych przestrzeni w sieci dostarczyłaby dodatkowych informacji? Stwierdzono, że wizualne podobieństwo wszystkich wykresów dla grupy dundasytu jest bardzo przekonujące: do jakich

konkretnie cech się to odnosi? W przypadku para-alumohydrokalcytu z 6 cząsteczkami wody interesujące byłoby wiedzieć więcej na temat wcześniejszych badań (np. komórka elementarna lub jak określona została zawartość wody).

Rozdział czwarty dotyczy wysoce złożonych struktur w grupie Czewkinitu, w której roztwory stałe są źródłem bardzo bogatego chemizmu. Perieryt zawierający Sr-Zr jest badany za pomocą udokładnienia struktury krystalicznej, po którym opisane są badania Czewkinitu- (Ce) bogatego w Nb. W tych drugich badaniach wykorzystano również XPS do analizy możliwych stopni utlenienia atomów w strukturze krystalicznej i obejmuje on również badania kryształów o różnej historii termicznej. Po raz kolejny uwidocznione jest, że kandydat to wykwalifikowany i staranny krystalograf z doskonałym przeglądem konkretnego tematu.

Udokładnienia strukturalne obejmują obsadzenia tych samych pozycji wieloma kationami, a krótki opis zróżnicowania parametrów i zastosowanych więzów pomógłby ocenić wiarygodność modelu. Jak silna jest korelacja z ADP i czy oceniono fizyczne znaczenie ADP, np. przez badania wielotemperaturowe. Jaka jest przewidywana zmiana ADP z temperaturą? Czy można zastosować inne metody do uzyskania informacji na temat pozycji metali i ich koordynacji? W mineralogii struktury krystaliczne są zwykle uważane za w pełni jonowe, co jest różną od późniejszego zastosowania metod opartych na gęstości (AIM). Czy kandydat np. spodziewa się jonów Ti^{4+} w kryształach? Podczas korzystania z XPS, co jest próbkowane? W rozprawie wiele dyskusji opiera się na promieniach jonowych Shannon-a. Jakimi są ograniczenia tych wartości? Można by np. wspomnieć o wartości Shannon-a dla wodoru. Czy istnieją lepsze modele dostępne w literaturze np. na podstawie AIM?

Rozdział piąty przedstawia niespotykane wysokorozdzielcze rentgenowskie badania gęstości elektronowej fluorytu, CaF_2 . Niezwykle imponujący zestaw danych sięgający do $\sin\theta/\lambda$ $1,63 \text{ \AA}^{-1}$ został zmierzony przy użyciu konwencjonalnego źródła promieniowania rentgenowskiego. Dane analizowano za pomocą modelowania multipolowego, a następnie uzyskaną gęstość analizowano za pomocą wielu różnych deskryptorów, w tym AIM, ELF i NCI. Wysokiej jakości mapy deformacji gęstości ujawniły polaryzację jonu fluorkowego. Przedstawiono wiarygodne ładunki atomowe oraz uzyskano informacje dotyczące poszczególnych wiążących oddziaływań. Są to wysokiej jakości badania gęstości elektronowej dla archetypicznej struktury minerału.

W modelu multipolowym gęstość dyfuzyjna na Ca wyraźnie nie jest modelowana. Miło byłoby mieć wykres czynnika skali względem $\sin\theta/\lambda$, aby móc zbadać możliwe problemy z poprawką na ekstynkcję. Jak wiele spośród zmierzonych danych zawiera informacje o dyfuzyjnej gęstości Ca? Skoro dane mają bardzo wysoką rozdzielczość, mogą zawierać informacje o deformacji elektronów rdzenia atomowego. Czy podjęto próbę udokładnienia rdzenia? Czy oczekujesz deformacji rdzenia w silnie jonowej strukturze? ADP dostarczają informacji o dynamice sieci CaF_2 , ale wartości nie są wyraźnie omawiane. Porównanie z teorią również byłoby pouczające, z racji że dane eksperymentalne mają niezwykle wysoką rozdzielczość.

Całościowo niniejsza praca doktorska zawiera ogromną ilość badań na wysokim poziomie kwalifikacji o rozległych zainteresowaniach w mineralogii, krystalografii i ogólnie naukach strukturalnych. Zarówno pomiary, jak i analiza danych wydają się być przeprowadzone z wielką wprawą i cierpliwością. Dzięki drobiazgowej pracy eksperymentalnej zaproponowano nowe modele strukturalne dla różnych próbek mineralnych, a standardowa metoda badań na monokryształach została rozbudowana o rentgenowską analizę rozkładu gęstości elektronowej w przypadku fluorytu. To ostatnie badanie jest prawdopodobnie jednym z badań o najwyższej zebranej dotąd rozdzielczości za pomocą konwencjonalnego źródła promieniowania rentgenowskiego. Nie ma wątpliwości, że Marcin Stachowicz znacząco rozwinął dziedzinę mineralogii i krystalografii, a dysertacja spełnia wszystkie wymagania do oceny podczas obrony ustnej.

Z poważaniem,

Bo Brummerstedt Iversen

*Zatęse flinerevni
nicensji
Krzysztof Iversen*