



Toruń, dn. 27.06.2024

dr hab. Mirosław Jabłoński, prof. UMK

Katedra Chemii Kwantowej i Spektroskopii Atomowej

Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. **Jarosława Zakliki** pt.
**„Praktyczna metoda obliczania chemicznych indeksów reaktywności
stosowanych w konceptualnej teorii DFT”**

Przedmiotem recenzji jest praca doktorska mgra inż. Jarosława Zakliki pt. „Praktyczna metoda obliczania chemicznych indeksów reaktywności stosowanych w konceptualnej teorii DFT”, wykonana pod kierunkiem prof. dra hab. Ludwika Komorowskiego oraz dra inż. Piotra Ordon. Niniejsza praca doktorska jest zbiorem następujących 2 spójnych tematycznie artykułów naukowych:

(1) [A6] J. Zaklika, J. Hładyszowski, P. Ordon, L. Komorowski, From the Electron Density Gradient to the Quantitative Reactivity Indicators: Local Softness and the Fukui Function, *ACS Omega*, **2022**, 7 (9), 7745-7758 [IF_{obecny} = 3.7, MNiSzW = 70]

(2) [A7] P. Ordon, J. Zaklika, J. Hładyszowski, L. Komorowski, Analytical approximation to the local softness and hypersoftness and to their applications as reactivity indicators, *J. Chem. Phys.*, **2023**, 158, 174110 [IF_{obecny} = 3.1, MNiSzW = 100]

TEMATYKA PRACY

Tematyka pracy doktorskiej związana jest z koncepcyjną teorią funkcjonału gęstości (ang. *Conceptual Density Functional Theory*, cDFT), czasami nazywaną także teorią reaktywności. Istotą cDFT jest podanie ścisłych definicji wielu wielkości fizycznych opisujących reaktywność chemiczną atomów i cząsteczek, w tym ich właściwości elektronodonorowych i elektronoakceptorowych. Dlatego teoria ta jest szczególnie ważna w różnorodnych badaniach związanych z reaktywnością

cząstek, np. w badaniach przebiegu procesów chemicznych. Wielkości fizyczne używane w cDFT, czyli tzw. indeksy reaktywności, są na ogół otrzymywane jako różnego rzędu czyste i mieszane pochodne innych, bardziej fundamentalnych wielkości, np. energii jako funkcjonału liczby elektronów N i potencjału zewnętrznego $v(\mathbf{r})$, $E[N, v(\mathbf{r})]$. Na przykład pierwsza pochodna energii po liczbie elektronów to potencjał chemiczny (czyli $\mu = (\partial E / \partial N)_{v(\mathbf{r})}$), a pierwsza pochodna energii po potencjale zewnętrznym to gęstość elektronowa ($\rho = (\delta E / \delta v(\mathbf{r}))_N$) – wielkość, która według I-go twierdzenia Hohenberga-Kohna zawiera wszystkie informacje o układzie. Wyższe pochodne dają cały szereg bardziej subtelnych wielkości fizycznych stosowanych w cDFT, np.: (globalną) twardość i (globalną) miękkość, elektrofilowość, funkcję Fukui, liniową funkcję odpowiedzi, miękkość lokalną i nielokalny rdzeń miękkości, hipertwardość globalną, podwójny deskryptor, hipermiękkość, itd.

Wydaje się, że fundamentalnym problem cDFT jest to, że w najprostszym jej ujęciu liczba elektronów N może tylko przyjmować wartości całkowite, w wyniku czego różniczkowanie po N nie może być wykonane w sposób ścisły. Problem ten najczęściej obchodzi się poprzez zastosowanie metody różnic skończonych, co prowadzi jednak do wyrażeń jedynie uproszczonych. Co więcej, np. w przypadku funkcji Fukui – fundamentalnej wielkości w cDFT – przybliżenie to wymaga użycia gęstości elektronowych dodatkowych układów, kationu i anionu badanego układu. Oprócz wymogu wykonania dodatkowych obliczeń dla kationu i anionu, niebanalną kwestią jest często występujący problem ze zbieżnością obliczeń SCF dla anionów.

Pierwsza praca z cyklu, tj. pozycja [A6], przedstawia ciekawą propozycję ominięcia wyżej opisanego problemu różniczkowania po N poprzez wyznaczenie lokalnej miękkości, a następnie globalnej miękkości oraz funkcji Fukui. W tym celu wykorzystano wcześniej zaproponowany teoremat gradientowy, a następnie w stosunku do rdzenia miękkości $s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ zastosowano przybliżenie lokalne. W ten sposób gradient gęstości elektronowej przyjmuje przybliżoną postać ujemnego iloczynu lokalnej miękkości $s(\mathbf{r})$ oraz wektora pola elektrycznego $\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{r})$: $\nabla \rho(\mathbf{r}) = -s(\mathbf{r}) \boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{r})$. Prowadzi to z kolei do roboczego równania na miękkość lokalną: $s(\mathbf{r}) = -\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{r}) / |\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{r})|^2$. Całkowanie otrzymanej miękkości lokalnej $s(\mathbf{r})$ po całej przestrzeni daje globalną miękkość (S), za pomocą której można z kolei otrzymać funkcję Fukui, $f(\mathbf{r}) = s(\mathbf{r}) / S$.

Zaproponowaną metodę wyznaczenia $s(\mathbf{r})$, S oraz $f(\mathbf{r})$ przetestowano wykonując szereg złożonych obliczeń dla 36 atomów pierwszych czterech okresów układu okresowego oraz ich kationów i anionów. Pewnym podsumowaniem tych obliczeń jest podanie przebiegów wyznaczanych indeksów reaktywności jako funkcji odległości od jądra atomowego. Pokazano, że istnieje zależność pomiędzy globalną miękkością orbitali wodorowych i liczbą atomową, $S \propto \sigma / Z^2$, gdzie σ jest stałą

charakterystyczną dla danego typu orbitalu oraz że maksimum rozkładu radialnego funkcji Fukui maleje wraz ze wzrostem wartości głównej liczby kwantowej orbitalu. Dodatkowo zbadano korelację pomiędzy wyznaczoną wartością twardości ($\eta = 1/S$) oraz twardością (absolutną) wyznaczaną jako różnica pomiędzy potencjałem jonizacji (I) i powinowactwem elektronowym (A), $I - A$.

W 4-autorskiej pracy [A6] doktorant jest pierwszym autorem. Według załączonych oświadczeń współautorów oraz samego doktoranta, Jego wkład własny w tej pracy polegał na implementacji procedur obliczeniowych, przeprowadzeniu obliczeń, analizie otrzymanych wyników oraz ich graficznej prezentacji. W mojej ocenie artykuł ten jest najważniejszy w całym prezentowanym cyklu prac, gdyż możliwość wyznaczenia lokalnej miękkości $s(\mathbf{r})$ pozwala z kolei na wyznaczanie większości innych indeksów reaktywności.

Głównym tematem drugiej pracy z cyklu, tj. [A7], jest zastosowanie wcześniej opracowanej metodologii wyznaczania lokalnej miękkości za pomocą gradientu gęstości elektronowej do wyznaczania kolejnych pochodnych po liczbie elektronów: lokalnej hipermiękkości ($[\partial s(\mathbf{r})/\partial N]_{\nu}$) oraz deskryptora podwójnego ($[\partial f(\mathbf{r})/\partial N]_{\nu}$). W tym celu obliczana jest pochodna po liczbie elektronów ($\partial/\partial N$) z wcześniej wyprowadzonego równania roboczego na miękkość lokalną $s(\mathbf{r})$. Prowadzi to do równania $[\partial s(\mathbf{r})/\partial N]_{\nu} = -\nabla f(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}) / |\mathbf{e}(\mathbf{r})|^2$ (r. 10), a następnie do równania $[\partial s(\mathbf{r})/\partial N]_{\nu} = \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) / S |\mathbf{e}(\mathbf{r})|^2$ (r. 14). Równanie to jest z kolei użyte do wyznaczenia roboczego równania na deskryptor podwójny.

Kolejnym tematem artykułu [A7] jest wyznaczenie różnego rodzaju funkcji stanu (ΔE_N , $\Delta \mu_N$, $\Delta \Omega_{\mu}$, ΔN_{μ}) zmodyfikowanych przez zewnętrzny potencjał $v(\mathbf{r})$. Co ważne, otrzymane równania pozwalają na wyznaczenie tych funkcji jedynie za pomocą gęstości elektronowej ($\rho(\mathbf{r})$), lokalnej miękkości ($s(\mathbf{r})$) oraz lokalnej hipermiękkości ($[\partial s(\mathbf{r})/\partial N]_{\nu}$). Podobnie jak w artykule [A6], przebiegi pochodnych $[ds(r)/dN]_{\nu}$ oraz $[df(r)/dN]_{\nu}$ zostały następnie wyznaczone dla radialnych części orbitali wodorowych 1s, 2s, 2p, 3s, 3p oraz 3d. Dodatkowo znajomość hipermiękkości lokalnej pozwoliła na wyznaczenie hipermiękkości globalnej, a następnie globalnej hipertwardości ($\gamma = -1/S^2 [\partial S/\partial N]_{\nu}$). Co ważne, pokazano, że wyznaczone funkcje odpowiedzi przyjmują wartości maksymalne w zewnętrznych obszarach rozkładu gęstości elektronowej, co potwierdza dobrze znany fakt chemiczny, że powłoki zewnętrzne atomów są najbardziej podatne na zaburzenia.

Podobnie jak [A6], praca [A7] jest 4-autorska, jednak doktorant jest w niej drugim autorem. Według załączonych oświadczeń, wkład doktoranta w tej pracy polegał na implementacji procedur obliczeniowych, przeprowadzeniu obliczeń, analizie otrzymanych wyników oraz ich prezentacji graficznej.

UWAGI FORMALNE

1) Pozycja [A8], która wchodzi w skład rozprawy doktorskiej, została (jako preprint) przypisana do czasopisma *Journal of Computational Chemistry (JCC)*, co w mylący sposób silnie sugeruje, że materiał ten został już wysłany do tego czasopisma. Tymczasem doktorant nie przedstawił żadnego dowodu (np. list od edytora, potwierdzony status *accepted* lub *submitted*, itp.) na to, że materiał ten rzeczywiście został do *JCC* wysłany. Jest to 'jedynie' materiał złożony jako preprint w archiwum ChemRxiv i moim zdaniem nie może być w żaden sposób postrzegany jako opublikowany (lub nawet przyjęty) artykuł naukowy.

Według Prawa o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 13 Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zm.) rozprawę doktorską może stanowić spójny tematycznie zbiór „artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopismach naukowych”, a zatem, zgodnie z tym artykułem, pozycja [A8], tj. wspomniany preprint, nie powinien podlegać ocenie i z tego powodu nie został uwzględniony w mojej recenzji.

2) Przedłożona do oceny praca doktorska p. mgra inż. Jarosława Zakliki oparta jest na trzech (a w zasadzie dwóch; patrz pkt. (1)) artykułach: [A6], [A7], [A8]. Tymczasem w rozdziale 3 zatytułowanym „Artykuły publikowane stanowiące rozprawę doktorską” doktorant błędnie odnosi się do pozycji [A5], [A6] i [A7].

3) Dobrym zwyczajem jest podawanie wartości głównych wskaźników naukowych czasopism. Niestety w pracy nie zostały one przedstawione.

4) Według pkt. 3 pozycji pt. „Zalecenia dotyczące przygotowania rozpraw doktorskich opartych na zbiorze publikacji” przynajmniej w dwóch artykułach opublikowanych w czasopismach z części A wykazu czasopism naukowych MNI SzW doktorant musi być pierwszym autorem lub autorem korespondencyjnym. Doktorant tego wymogu raczej nie spełnia. Jest On co prawda pierwszym autorem w pozycji [A6] jednak nie jest raczej autorem korespondencyjnym w drugiej pozycji [A7], gdyż zarówno według strony internetowej tego artykułu jak i jego pierwszej dodanej strony tytułowej jedynym autorem korespondencyjnym pracy [A7] jest Piotr Ordon. Jednak, co istotne, pierwsza strona artykułu podaje (co ciekawe) czterech autorów do korespondencji (ang. *Author to whom correspondence should be addressed*), w tym doktoranta Jarosława Zaklikę. Kwestia ta jest zatem niejasna. Jednak wspomniany pkt.3 jest tylko zaleceniem a nie wymogiem.

UWAGI OGÓLNE

- 1) Wstęp pracy jest dość wiernym tłumaczeniem wstępów w artykułach [A6] i [A7], co pokazuje sporą odtwórczość tekstu.
- 2) Wstęp merytoryczny opisujący metodę cDFT wydaje mi się nieco chaotyczny. Chyba lepszy byłby opis pochodnych coraz wyższych rzędów, wraz z podawaniem ich znaczenia fizycznego, tak jak jest to robione w większości prac przeglądowych dotyczących cDFT. W pracy doktorant wprowadza nowe wielkości fizyczne η i $f(\mathbf{r})$ (równanie (1.2.6), str. 14), tj. odpowiednio twardość chemiczną i funkcję Fukui, jednak bez podania ich nazw i znaczenia fizycznego. Jednak nieco dalej (akapit „Analogia z potencjałem chemicznym...”) doktorant cały czas odnosi się do wcześniej zdefiniowanego (1.2.3) potencjału chemicznego, nawiązując do pojęcia elektroujemności. Nazwy parametrów η i $f(\mathbf{r})$ są natomiast podane dopiero znacznie później, bo pod koniec strony 15 (równanie 1.2.8). Jednak nawet wtedy brakuje wyjaśnienia znaczenia fizycznego twardości chemicznej. Dalej, na początku podrozdziału 1.3, doktorant ponownie wraca do pojęcia elektroujemności Mullikena oraz twardości chemicznej, podaje definicję elektrofilowości (a raczej indeksu elektrofilowości), jednak nie podaje znaczenia fizycznego tego ważnego parametru. Podobnie jest z podwójnym deskryptorem zdefiniowanym pod koniec str. 18. Opis znaczenia tego indeksu na początku str. 19 jest dość skromny.
- 3) Podrozdział 1.4. zatytułowany jest „Wyróżnienie atomów i wiązań: macierz połączeń DFT”, jednak pojęcie „macierz połączeń DFT” pojawia się dopiero w podrozdziale 1.5.
- 4) Praca zawiera wiele nieprecyzyjnych i potocznych wyrażań, co obok sporej liczby błędów językowych utrudnia jej odbiór, tym bardziej że dotyczy ona dość złożonych matematycznie pojęć z zakresu chemii teoretycznej, w której precyzja wypowiedzi jest szczególnie wysoce wskazana.

PYTANIA

- 1) Nawiązując do często spotykanej wśród studentów błędnej próby stosowania reguły (twierdzenia) de l'Hospitala do wyznaczania granicy ciągów proszę wyjaśnić, na czym polega problem w 'klasycznym' (tj. poprzez różniczkowanie po $N \in \mathbb{N}$) wyznaczaniu funkcji Fukui.
- 2) Na dole strony 7750 w artykule [A6] (ACS Omega) mowa jest o tym, że błędy całkowania gęstości elektronowej, tj. wyznaczenie ilości elektronów, dla atomów grup głównych z okresów (1+2), 3 i 4 wynoszą odpowiednio 0.009, 0.055 oraz 0.024. Jak wyjaśnić wynik, że otrzymany błąd dla atomów 4-go okresu jest mniejszy od błędu wyznaczonego dla atomów 3-go okresu, skoro ilość elektronów w pierwszym przypadku jest większa?

3) W pracy [A7] (JCP) przedstawiony jest wzór roboczy na hipermiętkość (10), a następnie wyprowadzony zostaje na nią inny roboczy wzór (14). Po co? Czy nie można hipermiętkości wyznaczyć ze wzoru (10)? Inaczej, jaka jest (praktyczna) wyższość wzoru (14) nad wzorem (10)?

4) Dlaczego NEM nie może być zastosowane do $\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$?

5) Według doktoranta Jego wkład merytoryczny w opisywanych pracach to m.in. „implementacja procedur obliczeniowych”. Jednak według opisanej w publikacjach metodologii, obliczenia były prowadzone za pomocą programu obliczeniowego Gaussian 16. Jest to program o tzw. kodzie zamkniętym, tj. niedostępnym dla jego użytkownika. Na czym zatem polegała ta implementacja, jakich obliczeń dotyczyła i w jaki sposób się odbyła (np. zmiana kodu źródłowego Gaussiana, użycie innych programów (jakich?), itp.) – proszę o wyjaśnienia.

UWAGI MERYTORYCZNE

1) str. 11: Potencjał chemiczny został zidentyfikowany jako elektroujemność ze znakiem minus, tj.

$$\mu = -\chi.$$

2) str. 11: Nie jest dla mnie jasna idea (definicja) supercząsteczki. Według doktoranta jest to układ utworzony z dwóch lub więcej atomów. Ponieważ każda cząsteczka z definicji składa się z przynajmniej dwóch atomów, to wychodzi na to, że każda cząsteczka jest supercząsteczką. Jaki jest zatem sens użycia przedrostka „super”. Poza tym, jaki jest sens nazywać atomy reagentami?

3) str. 13: Prawidłowy odnośnik do drugiego twierdzenia Hohenberga-Kohna to 2 (tj. Hohenberg, P.; Kohn, W.. Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **1964**, 136 (3B), B864-B871) a nie 1.

4) str. 13: Równanie (1.2.1) powinno mieć formę: $\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} [E[\rho(\mathbf{r})] - \mu (\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N)] = 0$.

5) str. 13: Należało gdzieś wyjaśnić, że N to liczba elektronów. Można także było podać znaczenie N_0 .

6) str. 16: „Gdy Parr i Pearson podali swoją definicję twardości chemicznej¹⁴...” – nieprawidłowy odnośnik

7) Podając na stronie 16 wzory (1.2.10) (na ΔN) oraz (1.2.11) (na ΔE) można było wspomnieć, że obecne w mianownikach twardości chemiczne atomów A i B moderują (hamują) zmiany N i E . Uwaga ta jest dość istotna, bo wiąże się bezpośrednio ze znaczeniem fizycznym twardości chemicznej.

8) Parametr ω zdefiniowany na stronie 17 to raczej indeks elektrofilowości (ang. *electrophilicity index*). Można było tu opisać znaczenie fizyczne tego ważnego parametru.

9) str. 17: „Lokalna pochodna energii reprezentująca rzeczywistą funkcję gęstości elektronowej, ..., służy za jakościowy wskaźnik nukleofilowego lub elektrofilowego charakteru związanych atomów.”

– Nie wydaje mi się, aby sama gęstość elektronowa była bezpośrednio jakościowym wskaźnikiem nukleofilowego lub elektrofilowego charakteru związanych atomów.

10) str. 18: „energii/gęstości” → „energii/gęstości elektronowej”

11) str. 19: „pochodna energii trzeciego rzędu” → Poprawna forma to „pochodna trzeciego rzędu energii” lub „trzeciego rzędu pochodna energii”

12) Na stronie 21 podana została informacja, że „Dywergencja siły obliczona dla każdego atomu reagującego układu niesie informację ... o tożsamości każdego związanego atomu ...” – Jak należy rozumieć pojęcie „tożsamość atomu”?

13) Słowo *fragility* oznacza kruchość, słabość, czy zatem tłumaczenie tego słowa jako podatność (np. *bond and atomic reaction fragilities* → „podatności reakcyjne wiązań oraz atomów”; str. 23) jest właściwe? Na przykład czy nazwa „widma podatności reakcji” dla angielskiego określenia *fragility spectra* (str. 23) jest właściwe? Ewentualnie, przyjmując polski termin 'podatność', może warto byłoby zmienić angielski termin *fragility* na *susceptibility*?

14) Dość często (np. str. 23, 27) funkcja $\rho(\mathbf{r})$, czyli gęstość elektronowa, jest niepoprawnie nazywana gęstością elektronów lub po prostu gęstością.

15) Stwierdzenie „Zawartość informacyjna lokalnej miękkości $s(\mathbf{r})$ jest bogatsza niż funkcji Fukui $f(\mathbf{r})$: relacja $s(\mathbf{r}) \Rightarrow f(\mathbf{r})$ jest nieodwracalna, gdyż $Sf(\mathbf{r}) = s(\mathbf{r})$ i $S = \int s(\mathbf{r})d\mathbf{r}$.” (str. 25) jest dla mnie niejasne. Co ma tu oznaczać implikacja $s(\mathbf{r}) \Rightarrow f(\mathbf{r})$ i dlaczego „zawartość informacyjna” miękkości $s(\mathbf{r})$ jest „bogatsza” od zawartości informacyjnej funkcji Fukui, skoro obie funkcje są związane ze sobą po prostu poprzez stałą S ($Sf(\mathbf{r}) = s(\mathbf{r})$)?

16) Określenie typu „Druga pochodna gęstości po N (deskryptor podwójny) nie dostarcza nowych informacji” (str. 26) jest mało precyzyjne; można np. zapytać, nowych względem czego?

17) Określenie „dla drugiej pochodnej gęstości elektronowej” jest mało precyzyjne. Druga pochodna może być formalnie liczona po różnych zmiennych (np. N , $v(\mathbf{r})$, μ), dlatego konieczne było tu uściślenie, że chodzi o drugą pochodną gęstości elektronowej po liczbie elektronów (tj. N). Ponadto r. (1.7.12) tej drugiej pochodnej nie uwidacznia, zatem r. (1.7.12) lepiej było zacząć od $f^{(2)}(\mathbf{r}) = [\partial^2 \rho(\mathbf{r}) / \partial N^2]_v = [\partial f(\mathbf{r}) / \partial N]_v = \dots$

18) Symbol deskryptora podwójnego ($f^{(2)}(\mathbf{r})$) pojawia się dopiero w r. (1.7.12) pod koniec str. 26. Dlaczego nie pod koniec str. 18, gdzie wielkość ta została zdefiniowana?

19) str. 27: „Globalna wartość $[dS/dN]_v$ powstaje przez całkowanie równania 1.7.13” – można tu było dodać, po jakiej zmiennej musi być wykonane to całkowanie (r).

20) str. 27: „sposób obliczania Funkcji Fukui (r. 1.6.7)” – Równanie (1.6.7) odnosi się do lokalnej miękkości $s(\mathbf{r})$.

21) str. 31: Dlaczego w wyrażeniu „lokalnych pochodnych globalnych wartości” użyte jest słowo

„lokalnych”? Przecież np. wspomniany dalej potencjał chemiczny jest wielkością globalną: $\mu = (\partial E / \partial N)_{v(r)}$. Gdzie tu zatem ta lokalność pochodnej?

22) str. 31: Jeżeli m w definicji farada („[C/V] = [F] = [m]”) ma oznaczać metr (bo co innego ??), to powinno być: „[C/V] = [F] = [A²·s⁴ / kg · m²].”

23) str. 33: Skrót QTAIM pochodzi od angielskiego terminu „Quantum Theory of Atoms in Molecules”.

24) str. 37-38: Przydałby się tu odnośnik do wspomnianej pracy Fuentealba i Parra.

25) We wstępie lub na str. 37 można było opisać metodę alchemiczną.

26) Na stronie 29 Supporting Information do nieopublikowanego materiału [A8] na prawych obrazkach powinno być Ti⁻ a nie Ti⁺.

INNE BŁĘDY

1) str. 11: Nie zgodziłbym się, że „Istotą reakcji chemicznej jest zmiana struktury molekularnej”. Istotą reakcji chemicznej jest raczej tworzenie nowych cząsteczek, np. w wyniku syntezy lub analizy: A+B → C i C → A+B.

2) str. 12: Sformułowanie „grupa wrocławska” nie jest zbyt udane (tajemniczość, niejednoznaczność). Zdecydowanie lepiej byłoby tu wymienić członków tej grupy. Podobnie jest ze sformułowaniem „z drugim autorytetem”. Lepsze było napisanie wprost, o kogo chodzi.

3) str. 16: „przez jej pioniera” – Należało po prostu napisać, że chodzi tu o K. Fukui.

4) str. 27: „zapropowaliśmy” - Ponieważ recenzowana praca doktorska jest jednoautorska (doktoranta), użycie liczby mnogiej nie jest tu właściwe. Można było napisać, np.: „Wraz z X i Y wcześniej zaproponowałem ...”.

BŁĘDY JĘZYKOWE

1) Doktorant używa wyrażenia „konceptualna teoria funkcjonału gęstości”, co ma być tłumaczeniem ang. *conceptual DFT*. Jednak słowo „*conceptual*” jest częściej tłumaczone jako „konceptyjny” lub „pojęciowy”. Czy zatem poprawne jest także tłumaczenie „konceptyjna teoria funkcjonału gęstości”?

2) Zamiast formy „praca ..., gdzie ...” lepiej brzmi forma „praca ..., w której ...”

3) str. 11: „zarówno teoretycy, jak eksperymentatorzy” → „zarówno teoretycy, jak i eksperymentatorzy”

4) str. 11: „super cząsteczki” → „supercząsteczki”

5) str. 12: „zarówno dla wiązań jak dla atomów związanych” → „zarówno dla wiązań, jak i dla atomów związanych”

- 6) str. 12: Sformułowanie „w koncepcji gęstości elektronowej” jest dziwaczne.
- 7) str. 12: „Inna praca tego autora przyniosła relację” → „Inna praca tego autora dotyczy relacji”
- 8) str. 12: „nagroda Nobla w chemii” → „nagroda Nobla z chemii” lub „nagroda Nobla w dziedzinie chemii”
- 9) str. 12: „Hoffman” → „Hoffmann”
- 10) str. 14: „lub ciała stałego.” → „lub ciała stałego:”
- 11) str. 14: „Gdzie” → gdzie
- 12) str. 15: „intuicyjne” → „intuicyjnie”
- 13) str. 15: „Mulliken'a” → „Mullikena”
- 14) str. 15: „elektroujemności składowych atomów lub grup” → wystarczy „elektroujemności atomów lub grup” lub ewentualnie „elektroujemności tworzących ją atomów lub grup”
- 15) str. 15: „definicję twardości, pojęcie wówczas niejasno zdefiniowane, ale szeroko stosowane...” → „definicję twardości, pojęcia wówczas niejasno zdefiniowanego, ale szeroko stosowanego...”
- 16) str. 16: „z definicją elektroujemności Mullikena (r. 1.2.9)” → „z definicją elektroujemności Mullikena (r. 1.2.7)”
- 17) str. 16: „związek sposobu reagowania atomów z ich rozmiarem” → „związek pomiędzy sposobem reagowania atomów a ich rozmiarem”
- 18) str. 16: „Związek rozmiaru atomów z ich właściwościami” → „Związek pomiędzy rozmiarem atomów a ich właściwościami”
- 19) str. 16: „związek twardości z jej rozmiarem” – raczej z rozmiarem atomu
- 20) str. 16: „szerszego zainteresowani” → „szerszego zainteresowania”
- 21) str. 18: „Ponowne” → „Ponownie”
- 22) str. 19: „jąder sklejonych ... oddziaływania przyciągające gęstości elektronowej” → W tekście z fizyki teoretycznej należy raczej się wystrzegać takich nieprecyzyjnych wyrażień.
- 23) str. 19: „Hamiltonian” → „hamiltonian”
- 24) str. 21: „ $\epsilon_A(\mathbf{r})$ jest ...” → „gdzie $\epsilon_A(\mathbf{r})$ jest ...”
- 25) str. 21: „gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$ jest jednoznacznie charakterystyczne” → styl
- 26) str. 21: „(np. innych punktach na IRC)” → „(np. dla innych punktów na IRC)”
- 27) str. 21: „pozwala uznać dwa atomy należy za niezwiązane” → „pozwala uznać dwa atomy za niezwiązane”
- 28) str. 21: „został wykorzystana” → „został wykorzystany”
- 29) str. 21: „Hessianu” → „hessianu”
- 30) str. 23: „jest łatwo wyliczalny” → styl
- 31) str. 23: „otwartej możliwości” → styl

- 32) str. 25: „w pracy wrocławskiej” → styl
- 33) str. 25: „realistyczny wniosek” → styl
- 34) str. 26: „Prosta droga do lokalnej miękkości $s(\mathbf{r})$ została otwarta, gdy ...” → styl
- 35) str. 26: „Używając tego w r. 1.7.6” - styl
- 36) str. 27: „daje wynik zero” → „daje zero” lub (gorzej) „daje wynik zerowy”
- 37) str. 27, 36: „Funkcji Fukui” → „funkcji Fukui”
- 38) str. 29: „wyników lokalnej miękkości” → styl
- 39) str. 30: „zestawem baz funkcyjnych zbudowanymi” → „zestawem baz funkcyjnych zbudowanymi” lub „zestawem baz funkcyjnych zbudowanymi”
- 40) str. 31: „jednostkom pojemności” → „jednostce pojemności”
- 41) str. 32: „chemical hardenss” → „chemical hardness”
- 42) str. 33: „*DF connectivity matrix elements*” → „*DFT connectivity matrix elements*”
- 43) str. 36: „opisywanej prze” → „opisywanej przez”
- 44) str. 36: „dostępne są dokładne rozwiązanie analityczne” → „dostępne są dokładne rozwiązania analityczne”
- 45) str. 36: „pochodną globalną” → „pochodną globalną”

PODSUMOWANIE

Liczne błędy językowe i merytoryczne, a zwłaszcza kwestia pozycji [A8] sugerują, że niniejsza praca doktorska została złożona nieco przedwcześnie i należało ją jeszcze dopracować, a zwłaszcza poczekać z jej złożeniem do czasu opublikowania lub choćby przyjęcia do druku pozycji [A8]. Niemniej jednak uważam, że pozostały materiał, tj. publikacje [A6] i [A7], stanowią wystarczające oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a wkład indywidualny doktoranta został należycie udokumentowany. Podsumowując stwierdzam, iż przedstawiona mi do recenzji praca doktorska spełnia wszelkie warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (t.j. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zm.) i **wniosuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Jarosława Zakliki do dalszych etapów przewodu doktorskiego**. Niestety duża liczba błędów merytorycznych oraz językowych nie pozwala mi na zgłoszenie niniejszej pracy doktorskiej do jej wyróżnienia.


dr hab. Mirosław Jabłoński, prof. UMK