

VÁLASZ
Dr. Keresztury Gábor,
a kémia tudomány doktora, tudományos tanácsadó
bírálatára

Megköszönöm Bírádom szakmailag rendkívül igényes és részletes bírálatát. Bírádom hazai és nemzetközi körökben is ismert és elismert szaktekintély. Precíz munkastílusa és szakmai igényessége opponensi véleményében is tükröződik.

Köszönöm továbbá, hogy kritikai észrevételei mellett is elismeri dolgozatom szakmai értékeit és újdonság jellegét és úgy ítéli meg, hogy az eredmények alkalmasak arra, hogy doktori értekezés alapjául szolgáljanak.

A bírálat alapvetően két részre osztható:

(A) Az 1-3 oldalak, valamint a 4. oldal első 4 bekezdése személyes jellegű észrevételeket, kritikákat tartalmaz, amelyekre tudományos válasz nem adható.

(B) A második rész (4. oldal 5-6. bekezdések, valamint az 5-7 oldalak) 14 megválaszolandó kérdést/problémát foglal össze. Mivel Bírádom opponensi véleményének 8. oldalán nagyon komoly kritikai javaslatot fogalmaz meg a dolgozat visszavonásának megfontolását illetően, mind a személyes, mind a szakmai észrevételekre vonatkozóan a részletes válaszadást tartom szükségesnek. A válaszadás sorrendjében követem a bírálói észrevételek, kritikák sorrendjét.

(A) Válaszok az 1-4. oldalakon megfogalmazott megjegyzésekre és kritikákra

(1) 1. oldal, 2. bekezdés

Köszönöm, hogy Bírádom elismeri mind a kaolinit organokomplexei, mind a vegyesoxid típusú elektrokatalizátorok szerkezetvizsgálata területén elért eredmények bemutatására irányuló törekvéseimet és a módszer központi szemléletmód alapján elfogadja a két téma összekapcsolását. Bár az elektrokatalitikus tulajdonsággal rendelkező vegyesoxid bevonatok vizsgálata területén elért eredményeim súlya a megjelent publikációk számával mérve szerényebb, számomra nagyon értékes, más típusú felületek vizsgálata során is felhasználható tapasztalatokkal szolgált ez a munka (*pl. szénelektrodokon adszorbeálódott szervesanyagok vizsgálata*).

(2) 1. oldal, 3. bekezdés

Bírádom jól látja, hogy témaválasztásomat a kutatóhelyi adottságok határozták meg. A Pannon Egyetem (*korábbi nevén a Veszprémi Egyetem*) Analitikai Kémia Tanszékének máig megőrzött és magas szinten művelt kutatási területei az elválasztástechnika, a termikus analízis és a rezgési spektroszkópia. Mivel a disszertációban valóban nem tettem említést az elődök iskolateremtő tevékenységéről, a hiányosságot szeretném pótolni és kiemelni, hogy a termoanalízis nemzetközi szintre való fejlesztése Kristóf János professzor érdeme, míg a rezgési spektroszkópiái terület Mink János professzor tanszékvezetése alatt vált nemzetközileg is ismertté. A két iskolateremtő egyéniség Inczedy János és Liszi János professzorok munkájára építkezett.

Bírádom információi pontosak arra vonatkozóan is, hogy az Analitikai Kémia Tanszéken már *1998. előtt* mind a kaolinit organokomplexek, mind a vegyesoxid bevonatok vizsgálata tárgyában figyelemre méltó kutatási eredmények születtek, elsősorban a termikus analízis és a szekunder ion tömegspektrometriai, másodsorban a rezgési spektroszkópiái módszerekkel történt szerkezetvizsgálatok tekintetében. Az értekezésemben szereplő tématerületek nem

voltak számomra ismeretlenek, ugyanis már PhD munkámat megelőzően, illetve azzal párhuzamosan is dolgoztam ezeken a témákon. Ezért úgy gondolom, hogy PhD munkám befejezését követően (1998) nem témaváltás, hanem erőforrás átcsoportosítás, súlypont áthelyezés történt. Az elmúlt 20 évben meghatározó szerepem volt a Pannon Egyetemen működő rezgési spektroszkópiai laboratóriumi infrastruktúrális háttérének kiépítésében és a szellemi potenciál fejlesztésében. Ennek eredményeként létrejött és sikeresen működik egy mérnöki kari intézetek között szerveződött kutatócsoport, amely jelenleg 5 fő minősített főállású oktatóból és 1 fő segédszemélyzetből áll.

Tekintettel arra, hogy az értekezésemben szereplő mindkét tématerület komplex látásmódot igényel, valamint a többféle vizsgálati eljárás együttes alkalmazása és a különböző preparációs technikák használata egymásra utaltságot jelent a csoport tagjai között, a címválasztást az a törekvés irányította, hogy lehatároljam a rendkívül komplex témából azt a területet, amelynek eredményei valóban a nevemhez köthetők. Ez a körülmény talán más megvilágításba helyezi Bírálómnak az 1. oldal 3. bekezdésében a cím megfogalmazására tett kritikai megjegyzését is.

(3) 2. oldal, 1. és 2. bekezdések

Köszönöm, hogy Bírálóm méltányolja törekvéseimet az érthetőségre és az értelmezhetőségre vonatkozóan. Mindkét téma igényli az interdiszciplináris megközelítést, továbbá, mint ahogyan azt Bírálóm is megjegyzi, az irodalomban is meglehetősen sok az egymásnak ellentmondó adat. Őszintén sajnálom, hogy bizonyos esetekben nem tudtam megfelelni annak az elvárásnak, amit Bírálóm természetesnek tart és igyekeztem ellenére is nehezítettem a megértést.

(4) 2. oldal, 3. bekezdés

Bírálóm szerint az irodalmi összefoglaló, a kísérleti rész és az eredmények értékelése fejezetekben zavaró az, hogy a két fő téma a „fejezeteken belül „felváltva” kerül tárgyalásra. Két tárgyalási mód lehetséges, a téma szerinti szétválasztás és a fejezetenkénti tárgyalás. Én azt a szerkesztési módot választottam, hogy minden fejezetben egymást követően mutatom be a két témát. A fejezeteken belül az egymást követő tárgyalásmódnak megvan az az előnye, hogy az 1. és 2. témakörök (*kaolinit organokomplexek és a vegyesoxid bevonatok*) az irodalmi összefoglalótól az eredmények értékeléséig elkülönítve is olvashatók. Mivel a disszertáció módszer központú tárgyalásmódban íródott, talán így a rezgési spektroszkópiai módszerek előnyei és korlátai is jobban megmutathatók.

(5). 2. oldal, 4. bekezdés

(a) Sajnálatosan helytálló Bírálóm kritikája a tartalomjegyzékben az oldalszámok számozásának hibájára vonatkozóan.

Az adatok helyesen:

4. Összefoglalás	99
4.1. Agyagásvány felületek reaktivitás-vizsgálatai	99
4.2. Katalitikus tulajdonsággal rendelkező vegyesoxid típusú bevonat rendszerek képződési mechanizmusának vizsgálatai TA-DRIFT/IRES módszerekkel	102
5. Tézisek	104
6. A tézisek alapjául szolgáló közlemények listája	107
7. Irodalomjegyzék	110
8. Fogalmak és magyarázatok	114
Köszönetnyilvánítás	118.

(b) A hullámszám-skálák ábrázolásának következetlenségével tisztában voltam és Bírálóm kritikáját jogosnak ismerem el. Sajnos, adatvesztés miatt a legtöbb esetben csak feldolgozott, képi ábrák álltak rendelkezésemre, az adott folyóirat előírásainak megfelelő formátumban. Ha lehetőségem volt rá és a nyers adatok rendelkezésemre álltak, balról jobbra haladva csökkenő hullámszám-értékekkel rajzoltam meg a spektrum-ábrákat.

(c) A disszertáció és a tézisek alapjául szolgáló közlemények jegyzékébe került számozási hibáért elnézést kérek, a kritikát jogosnak tartom.

(6) 2. oldal, 5. bekezdés

A tézispontok megfogalmazása során is az volt a szándékom, hogy a saját eredményeimet megfelelő módon lehatároljam. Ezért az eredményeket több, kevésbé fajsúlyos tézispontban fogalmaztam meg.

Az MTA Kémiai Tudományok Osztálya az új szabályozásban a benyújtandó dokumentumok között nem sorolja fel a társszerzői lemondó nyilatkozatokat, de Bírálóm kérésének megfelelően a válaszzal egy időben ezt is mellékelem.

(7) 3. oldal, 1. bekezdés, (a) és (b) pontok

Az MTA Kémiai Tudományok Osztálya nem fogalmaz meg szigorú formai előírásokat, csupán azt írja elő, hogy a dolgozat önmagában is érthető, követhető legyen, a kapcsolódó publikációk áttanulmányozása nélkül. Az elektronikus rendszer jóvoltából módomban állt a már véleményezett dolgozatokat is átnézni az MTA honlapján annak érdekében, hogy a szerkesztésmódra vonatkozóan információkat szerezzek. A dolgozatok között találtam olyant, amely a saját szerkesztési módommal, és volt közöttük olyan, amely Bírálóm javaslatával egyezett.

Mivel a dolgozat „Eredmények ismertetése” c. fejezetének alpontjai és a kapcsolódó publikációk címe jól korrelál, föl sem merült bennem annak szükségessége, hogy az eredmények ismertetése során külön betűjellel hivatkozzak a kapcsolódó publikációkra.

Ugyanakkor elismerem, hogy célszerűbb lett volna a dolgozat alapjául szolgáló közlemények listáját nemcsak a két nagy témakörnek megfelelően, hanem alfejezetenként csoportosítva is megadni, vagy legalább a tézispontok megfogalmazásánál sorszám szerint hivatkozni. Ez a szerkesztésmód feltétlenül segítette volna a Bírálók munkáját.

Bírálómmal csak részben tudok egyetérteni, amikor a következőt írja: „Az eredmények bemutatása során nemcsak hogy hiányoznak a hivatkozások a saját közleményekre, hanem a saját eredmények szerkesztésileg sem különülnek el az irodalmi forrásokból származó eredményektől”. Ugyanis a saját eredmények tekintetében igaz, hogy nem hivatkoztam a disszertáció alapját képező publikációkra, mint forrásra, de az irodalmi adatok forrását mindig megadtam azért, mert figyelembe véve az irodalomban található bizonytalanságokat, a saját eredményeket csak így tudtam összehasonlítani, helyenként ütköztetni a mozaikos, bizonytalan forrás-adatokkal. Ezt a megoldást tudatosan választottam, ahogyan azt a Bevezetésben (5. oldal) is írom:

„A téma transz- és multidiszciplináris jellege miatt a szerkezetvizsgálatokra vonatkozó irodalmi (kiemelés tőlem, az eredeti forrásban nincs kiemelés) adatokat az érthetőség segítése érdekében célszerűbbnek tartottam az eredményekkel együtt bemutatni, továbbá érzékeltetni szerettem volna a bizonyos szerkezetek vonatkozásában még mindig meglévő bizonytalanságokat és szakmai vitákat.” Tehát nem az volt a szándékom, hogy a saját eredményeimet összemoszam az irodalmi eredményekkel.

Őszintén sajnálom, hogy ez a szerkesztési mód hiányérzetet hagyott Bírálómban.

(8) 3. oldal, 2. és 3. bekezdések, 4. oldal 1. 2. 3. és 4. bekezdések

A dolgozat alapjául szolgáló közlemények jegyzékében lévő számozási hibáért ismételtelen elnézést kérek. Erre (*Bírátlóm fogalmazásával élve*) „kézzelfogható magyarázat” nincs, csak magyarázkodás. Mivel adott, sorszámozott adatbázisból vágtam át a publikációs jegyzéket, esetenként az újra-sorszámozást a rendszer nem vette figyelembe, illetve a szerkesztések, további beszúrások során egy-egy blokknak a rendszer új, illetve a régi kezdő sorszámozást adta.

Bírátlómnak a tudományometriai adatokra vonatkozó megjegyzéseit a következőkkel kívánom kiegészíteni (3. oldal, 3. bekezdés, 4. oldal, 1-3. bekezdések)

Az idézettség és ezzel párhuzamosan a tudományos folyóiratok hatástényezője jól megfigyelhető módon növekszik, mivel a publikációk elektronikus formában való hozzáférhetősége az idézettségen keresztül a hatástényezőt is emeli. Az értekezés 107-109. oldalain megadott publikációs jegyzékben így ugyanannak a folyóiratnak a hatástényezője 1999-ben lényegesen alacsonyabb, mint 10 évvel később.

Az analitikai kémiai folyóiratok közül a termikus analitikai folyóiratok hatástényezője abból adódóan alacsonyabb az elválasztástechnikai, vagy a spektroszkópiai folyóiratokhoz viszonyítva, hogy kevesebb kutató dolgozik/publikál ezen a területen. 10 évvel ezelőtt a hatástényező 0,545 – 0,607 között volt, amely mára (*köszönhetően az on line elérhetőségnek*) több mint háromszorosára nőtt. Ezzel elérte a spektroszkópiai lapok átlagát, sőt, a tavalyi évben a J. Therm. Anal. Calorim. meg is haladta azt (*IF: 1,752*). Ez a tendencia azt is igazolja, hogy a termikus analízis, mint anyagvizsgáló módszer jelentősége megnövekedett. Ebből adódóan a Bírátlóm által közepesen jó teljesítményként tartott első szerzős 1,67-es hatástényezőt egyrészt a korábbi évek alacsonyabb, valamint az utóbbi évek jobb tudományometriai mutatói, továbbá a termoanalitikai és a spektroszkópiai folyóiratok alacsonyabb és a fizikai-kémiai folyóiratok jobb mutatói alakítják.

Bírátlómnak a szerzők sorrendjére, valamint R. L. Forst professzornak az együttműködésben betöltött szerepére tett megjegyzéseit kiegészítem azzal, hogy Frost professzor anyagi és infrastrukturális segítsége nélkül az agyagásvány organokomplexek szerkezetkutatása nem lett volna hatékony, ugyanis a kutatási szintű, jó optikai felbontással rendelkező Raman mikroszkóp kulcsszerepet játszott a vizsgálatok során. Megjegyzem, hogy az első, hasonló paraméterekkel rendelkező kutatási szintű készülék Magyarországon csupán 2011-től érhető el az ELTE TTK Földrajz- és Földtudományi Intézetében. Tény, hogy az ausztrál kutatás-finanszírozási rendszert figyelembe véve a kapcsolatot illetően nem lehetett mellérendelő viszonyról beszélni, ugyanis a kutatási támogatás a publikációk után jár és a szerzői sorrendiség függvényében drasztikusan csökken. Többek között ez a helyzet is sarkallt a műszerpark bővítésére és a kapcsolati függőség lazítására. Továbbá, a szerzői sorrendet a kutatóhelyi adottságok és a kutatóhely rövidtávú céljai együttesen alakították.

Bírátlóm elvárásának és kérésének megfelelően a társszerzői nyilatkozatokat válaszzal egyidőben benyújtom (*ld. (6). pont, a 2. oldal 5. bekezdésre adott válasz*).

(B) Válaszok a 4-7. oldalakon megfogalmazott megjegyzésekre és kritikákra

(a válaszok sorszámozása követi Bírálóm kérdéseinek, megjegyzéseinek számozását)

1. Bírálóm a Bevezetésben használt „*módszerközpontú szemléletmód*”, a „*komplex rezgési spektroszkópiai megközelítés*”, valamint az „*off-line*” kifejezéseket hangzatosnak illetve fellengzősnek minősíti.

A „*módszerközpontú szemléletmód*” kifejezéssel már a Bevezetésben is érzékeltetni szerettem volna, hogy elsősorban a rezgési spektroszkópiai vizsgálatok eredményeit kívánom bemutatni. A „*komplex rezgési spektroszkópiai megközelítés*” mást jelent a rezgési spektroszkópia és mást az analitikus számára. A komplex megközelítés a spektroszkópiában a különböző mérési eljárások együttes használatát jelenti és ha a technika rendelkezésre áll, úgy valóban teljesen természetes dolog. Az alkalmazható vizsgálati eljárások körét azonban a minta természete és a mátrix zavaró hatásai erősen behatárolják. A mintát előkezeléssel vagy preparációk sorozatával kell alkalmassá tenni arra, hogy adott rezgési spektroszkópiai módszerrel vizsgálva valóban a célszármazékról kapjunk információt, zavaró mátrix hatások nélkül. A komplex megközelítés valóban új az agyagásvány kutatásban, amennyiben speciális, pl. termikus előkezelést igényel a tiszta komplex előállítására. Az „*off line*” kifejezés a nagyműszeres analitikai kémiában használatos fogalom, ezt nem fellengzősésből teszem, hanem a szakmai szóhasználatot követem. Így az off-line TA-IR illetve TA-IRES mérések nem egyszerűen hőmérsékletfüggő spektroszkópiai méréseket jelentenek, ugyanis nem csupán a hőmérséklet függvényében készítünk spektrumot a felületről/szilárd fázisról, hanem a termikus bomlási folyamatot, valamint a bomlásgázok analízisét a rezgési spektrumokkal is kiegészítjük (*Vagyis nincs „legjobb” vizsgálati módszer, egyik a másikra támaszkodva egymást kiegészíti*). Ennek érdekében első lépésként ugyanolyan preparációs eljárással megfelelő számú illetve mennyiségű mintát készítünk. Először a termikus viselkedés ismeretében meghatározzuk azt a hőmérsékleti tartományt, amelyet részletesebben szükséges vizsgálni, majd a kérdéses termikus folyamat elején, közepén és a végén „befagyaszttjuk” a rendszert és a minta természetétől függően reflexiós, vagy emissziós módszerrel IR, esetleg Raman spektrumot veszünk fel. Ez tehát minimum 4 termogravimetriás és 3 rezgési spektroszkópiai mérést jelent, szükség szerint kiegészítve TG-MS mérésekkel is.

Ez az eljárás tehát valóban komplex megközelítés, mivel a szilárd vagy gélszerű anyagban lejátszódó folyamatokat, illetve a szerkezet tisztázását a bomlástermékek ismerete és a különböző hőmérsékletekig kezelt visszamaradó szilárd fázis analízise is segíti. Különösen értékes információkat kapunk a tömegvesztésekből számolható molarányokra vonatkozóan, amelyek a rendszer összetettsége miatt még a hőmérséklet függvényében felvett rezgési spektrumokból is csak ritkán (*pl. ha van belső standardként használható szelektív sávunk*), vagy egyáltalán nem határozhatók meg.

2. Bírálóm a dolgozat 11-13. oldalán hiányosságokat észlelt az OH vegyértékrezgési illetve az alsóbb rezgési tartományok bemutatását illetően.

A kaolinit belső felületi reaktivitásának jellemzésére vonatkozó legértékesebb információkat a rétegeket összetartó belső felületi OH csoportok vegyértékrezgései hordozzák. Mivel a dolgozat a kaolinit organokomplexek szerkezet meghatározására koncentrált, ezért az irodalmi rész is elsősorban azoknak a funkciós csoportoknak a karakterisztikus rezgéseit tárgyalja részletesen, amelyek a rétegek közé juttatott vendégmolekula-agyagásvány komplex kialakításában kulcsszerepet játszanak. A külső felületi OH csoportok nem vesznek részt az organokomplex kialakításában (*a külső felület csupán adszorbeálja az interkalálószeret, ezért is jelentett gondot a tiszta komplex előállítására és a zavaró hatások kiküszöbölése*). Az organokomplex szerkezet azonosításhoz használható az OH deformációs rezgések tartománya

is, ha megfelelő a sávok intenzitása és nincs spektrális zavarás. A Si-O vegyérték- és deformációs rezgések tartománya is értékes szerkezeti információt hordoz. Ezt akkor használhatjuk ki, ha a termikus, vagy a mechanokémiai kezelés hatására bekövetkező koordinációs szám változást kívánjuk tanulmányozni. Ennek a tartománynak a vizsgálata az agyagásvány alapú adszorbensek és katalizátorok fejlesztése esetén lehet rendkívül érdekes, kiegészítve egyéb mérésekkel is (pl. *fajlagos felület és pórusméret eloszlás vizsgálatokkal, valamint adszorpciós izoterma felvételével*).

Emiatt „A kaolinit rezgési spektroszkópiája” című fejezetben csak azoknak a rezgéseknek a *részletes tárgyalására* szorítottam, amelyek kulcsfontosságú szerepet játszottak az organokomplexek szerkezetének meghatározásában. A Si-O vegyérték és deformációs rezgések asszignációját tájékoztató adatként adtam meg annál is inkább, mert a kvantumkémiai erőter számításokon alapuló számítások fejlődése és (agyag)ásványokra való alkalmazása egészen új megvilágításba helyezheti a tetraéder/oktaéder sík rezgéseit is.

3. Bírálóm a 11. oldalon a rezgési tartományok felsorolásánál, illetve a 12. oldalon az 1. táblázatban, a Si-O vegyértékrezgésekre ($1120-1000\text{ cm}^{-1}$) megadott sávasszignációk között ellentmondást illetve hibát észlelt. Nevezetesen, Bírálóm azt kifogásolja, hogy míg a 11. oldalon az $1120-1000\text{ cm}^{-1}$ tartományhoz Si-O vegyértékrezgést, addig az 1. táblázatban 1115 cm^{-1} -es sávhoz csúcsállású Si-O- vegyértékrezgést, míg az 1033 illetve 1008 cm^{-1} sávokhoz Si-O-Si síkbeli def. rezgést rendeltek.

Szeretném előrebocsájtani, hogy Bírálómnak igaza van abban, hogy a vázdeformációs rezgések mindig jóval alacsonyabb frekvenciáknál ($\sim 600\text{ cm}^{-1}$) jelennek meg, bár ennél lényegesen magasabb frekvenciákhoz is rendeltek Si-O deformációt (727 cm^{-1}) és 1000 cm^{-1} -nél lényegesen alacsonyabb frekvenciákhoz is rendeltek Si-O vegyértékrezgést (615 cm^{-1}) agyagásványokban (pl. *K.S. Katti et al., Polymer 47 (2006) 403-414*), igazolva Bírálóm véleményét az agyagásvány irodalomban meglévő asszignációs bizonytalanságokat illetően (*T. Elboul, C. Detellier, J. Coll. Interface Sci. 323 (2008) 338-348*).

Kétségtelenül részletesebb magyarázatra szorul, hogy a $1120-1000\text{ cm}^{-1}$ tartományban miért lehet deformációs rezgésekről is beszélni.

A kaolinit szerkezet ugyanis nem tekinthető olyan „tömör” anion-illeszkedésű szerkezetnek, amelynek hézagaiban az elektroneutralitás biztosítása céljából megfelelő méretű kationok foglalnak helyet. Másként fogalmazva a Si-központú tetraéderben a szilícium központi atom 4-es koordinációnál nagyobb, míg az Al-központú oktaéderben az alumínium központi atom 6-os koordinációnál kisebb koordinációban is jelen van. A szerkezetben így a kötőerők legkisebb energia elérésére irányuló dinamikus egyensúlya valósul meg. Ez azt jelenti, hogy **a kaolinit szerkezetben a Si és az Al atomok koordinációs száma eloszlást mutat. Ebből következően a kötéshosszak és a kötésszögek is eloszlást mutatnak.** Még azonos koordinációs szám esetében is lehet $0,1-0,03\text{ \AA}$ különbség a kötéstávolságok között, a kötésszögek pedig $3,0-0,4^\circ$ eltérést is mutathatnak, amelyet az elméleti kémia nagyon jelentősnek nevez. Ezt a jelenséget ab initio számításokkal már 1997-ben igazolták (*J.D. Hobbs et al., American Mineralogist, 82 (1997) 657-662*), továbbá DFT és PDF (*pair distribution function*) számításokkal, valamint neutron visszaszórásos és nagyfelbontású röntgendiffrakciós kísérleti adatokkal is alátámasztották (*C.E. White et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010) 3239-3245, C.E. White et al., J. Phys. Chem. A, 114 (2010) 4988-4996*).

Az agyagásványokban nincs tehát igazán tiszta Si-O vegyértékrezgés, mert nemcsak a Si-O vegyérték hossz változik, hanem számos hozzá kapcsolódó más belső koordináta (*deformációk, vegyérték- és torziós szögek*) is.

Ebből adódóan a kvantumkémiai erőter-számításokon alapuló modellek csak annyira képesek a kísérleti adatokkal is egyező rezgési spektrumokat szimulálni, amennyire a kötéshosszak és a kötésszögek *valós* eloszlását is figyelembe tudják venni. Talán azért olyan óvatos az irodalom a kristályok rezgési spektrumainak szimulálását illetően. A legújabb eredmények szerint a neutron-diffraktogramokra vonatkozó elméleti megközelítések és a kísérleti adatok kitűnő egyezést mutatnak (C.E. White et al., *J. Phys. Chem. B* 113, (2009) 6756-6765), de a röntgen-diffraktogramok tekintetében már lényegesen nagyobb eltéréseket publikálnak. Különösen a diffrakciós sávok felhasadásának és intenzitásának, kisebb mértékben a sávhelyeknek a szimulációja jelent problémát (J.D. Hobbs et al., *American Mineralogist*, 82 (1997) 657-662) abból adódóan, hogy a molekula vagy molekula halmaz szimulálása során a molekula környezete nem azonos a kísérletivel.

A dolgozat irodalmi jegyzékében és a Bírálóm által is említett D. Bougeard és munkatársai által készített munka (*J. Phys. Chem. B* 104, (2000) 9210-9217) valóban jó támpont a kaolinit rezgési spektrumában megjelenő sávok asszignációjára, bár a kaolinit organokomplexek szerkezetvizsgálata szempontjából nem sok információval szolgál tekintettel arra, hogy az OH vegyérték- és deformációs rezgések tartományát nagy bizonytalansággal tudja számolni.

A kvantumkémiai erőter-számításokon alapuló IR és Raman spektrumok szimulálásában a rendelkezésemre álló irodalmi források alapján a Università di Torino Dipartimento di Chimica IFM munkatársai jutottak legmesszebbre (Dovesi, Orlando, Saunders, Roetti, Civalleri, Tosoni, Ugliengo). Az általuk kifejlesztett CRYSTAL03 program báziskészletébe a DFT, a Hartree-Fock és a B3LYP paraméter készletet implementálták (S.Tosoni et al., *Chem. Mater.*, 18 (2006)2135-2143). Bár D. Bougeard és munkatársai (*J. Phys. Chem. B* 104, (2000) 9210-9217) munkájával ellentétben a módosított paraméter készlettel az OH csoportok vegyértékrezgései közül 4-et számítani tudtak, a frekvenciákat azonban jelentősen túlbecsülték (200-250 cm^{-1}) annak ellenére, hogy az OH-csoportok hidrogénhidas kölcsönhatásban való jelenlétét a Hamilton mátrixszal igyekeztek figyelembe venni. A Raman (és esetenként az IR) spektrumban megjelenő ötödik OH sávról nem tudtak semmit mondani (megjelenése valóban a rendezettség mértékével van összefüggésben, vagy esetleg nem is vegyértékrezgés). Ugyanakkor nagyon figyelemre méltó, hogy a módosított CRYSTAL03 programmal több ásványra is számítottak frekvenciákat, amelyeket mozgóképi formában is feldolgoztak. Az IR és Raman frekvenciák az alsó spektrális tartományokban viszonylag jól egyeznek a kísérleti adatokkal. A www.unito.it honlapon elérhető anyag kitűnően mutatja azt, hogy az 1100-1000 cm^{-1} tartományban a Si-O-Si vegyértékrezgések a vegyérték hosszakban meglévő jelentős különbségek miatt a SiO₃ térszöget is deformálják. Továbbá egy hat tagú tetraédes és oktaédes gyűrűt tekintve a koordinációs szám, a vegyérték-hossz és a kötésszögek tekintetében meglévő eloszlások szög-deformációk sorozatát idézik elő. Ebből adódóan a vegyérték- és a deformációs rezgések sávjai kiszélesednek, az egyedi sávok egymásra szuperponálódnak. Vagyis 3-4 atom egymáshoz viszonyított mozgása leírható ugyan a hagyományos módon, de szükség lenne a valóságot jobban közelítő, összetett rezgések leírására is.

A vitatott 1. táblázat adatait elsősorban a dolgozatban is feltüntetett közlemények [7,8,9] alapján állítottam össze. Az 1. táblázat „asszignáció” oszlopának első két celláját egybe nyitva, valamint a *Si-O-Si síkbeli def. (in plane def)* jelölés helyett inkább a *Si-O- vibr (és def.)* jelölést használva talán jobban le lehetne írni a valóságot.

Tekintettel arra, hogy a kaolinit organokomplexek szerkezet azonosítására elsősorban az OH vegyértékrezgési tartományt, másodsorban az OH deformációk tartományát, harmadsorban az interkalálószer karakterisztikus sávjait használtam, továbbá az irodalomban az OH vegyérték

rezgések sávhozrendeléseit megbízhatóknak találtam, az esetleges asszignációs bizonytalanságok a szerkezetre vonatkozó következtetéseket nem érintették.

4. Bírálóm kritikáját a kísérleti körülmények szűkszavú leírására elfogadom.

Az interkalációs komplex előállítását a 2.1., míg a vegyesoxid filmbevonatok preparálását a 2.2. fejezet tartalmazza. A termikus eljárással készült minták preparálásának körülményeit ott volt célszerű megadni, ahol az értékelésből is kitűnik a speciális (CRTA) módszer alkalmazásának szükségessége és előnye (pl. 38. oldal, 2. bekezdés). Ezzel a tárgyalásmóddal az volt a szándékom, hogy a nagyszámú anyagvizsgálati módszer mindegyikében kevésbé jártas olvasó is könnyebben tudja megítélni az egyes módszerek előnyeit és korlátait.

A diffúzreflexiós infravörös spektroszkópiai vizsgálatoknál alkalmazott háttér a kaolinit organokomplexek esetében KBr, mivel a célszanyag hígítása is KBr-ban történt. A titánlemez hordozón kialakított vegyesoxid bevonatok diffúzreflexiós infravörös spektroszkópiai mérései során pedig Ti lemezt választottam háttérnek. Ez az információ valóban hiányzik a kísérleti részből.

A Raman spektrumokat nem korrigáltam a detektor válaszfüggvényével. Az irodalomban ugyanis az a tendencia látszik érvényesülni, hogy a korrekció alkalmazását megemlíti a szerző, de ha nincs külön jelölve, az nem korrigált Raman spektrumot jelent.

Az FT-Raman spektroszkópia alkalmazásának mind a kaolinit organokomplexek, mind a vegyesoxid bevonatok vizsgálatában rendkívül korlátozott szerepe van, mivel ezzel a technikával a legértékesebb spektrális tartomány, az OH vegyértékrezgések tartománya a rendkívül kicsi Raman aktivitás miatt nem vizsgálható. Tapasztalataim szerint a kaolinit illetve organokomplexeik FT-Raman spektrumában még a 785 nm-es, 40 mW teljesítményű gerjesztőlézer alkalmazásával sem jelennek meg az OH vegyértékrezgések sávjai. A vegyesoxid bevonatok FT-Raman spektroszkópiai vizsgálata csak jól kristályosodott minták esetében lehetséges. Bírálóm által említett, 68. ábrán bemutatott felvétel a szerencsés kivételek közé tartozik.

5. A Kubelka-Munk transzformáció akkor alkalmazható, ha a vizsgálati minta szemcsemérete, a rétegvastagság, valamint a háttér kiválasztása tekintetében gondosan járunk el és folyamatosan teszteljük a spektrum reprodukálhatóságát.

A spektroszkópiában a Kubelka-Munk módszert a gyengén abszorbeáló minták diffúz reflexiós spektrumainak analizálására használják. A Kubelka-Munk transzformáció alkalmazása mind a por alakú kaolinit organokomplexekre, mind a titánlemezen kialakított vegyesoxid bevonatokra az alábbi feltételek biztosítása mellett lehetséges:

A mintát 2 m/m% koncentrációban gondosan elporítottuk KBr-ban a homogenitás biztosítása érdekében; A szemcseméret/behatólási mélység aránya biztosítható volt, mivel mind az oldatfázisbeli, mind az együtt őrléses interkaláció max. 2-5 µm szemcséket produkál, így a fantom csúcsok megjelenése kizárható.

Mindig ugyanazt a mintatartót használtuk, a felület tömörségének reprodukálhatósága érdekében ugyanazzal a célszerszámmal alakítottuk ki a felületet;

A vegyesoxid bevonatok szol-gél eljárással történő preparálása eleve biztosította a megfelelő szemcseméretet és a tömörséget. A minta vastagsága ~0,1 mm volt. A reprodukálható háttér biztosítása érdekében minden esetben Ti lemezt használtunk.

A diffúzreflexiós infravörös spektroszkópia analitikai alkalmazhatóságát, a spektrumot befolyásoló paramétereket még az 1989-es első eszközbeszerzésünk során szisztematikusan tanulmányoztuk.

6. Bírálom véleménye helytálló a sávfelbontásokra vonatkozóan. A spektrális sávok felbontását valóban rutinszerűen, a legkisebb négyzetes görbeanalízissel végeztem. A program megengedte a sávalakok megválasztását, de az arányokat maga adta meg, a legjobb illesztés függvényében. A görbefelbontás során minden esetben Gauss és Lorenz komponenseket használtam. A program által felkínált automatikus lehetőségekkel egyetlen esetben sem éltem. Így a sávhelyeket magam állítottam be, amelyet azt követően a program kismértékben módosított. A szükséges legkevesebb számú komponenst használtam a görbefelbontás során.

Minden esetben tartottam magamat a kísérletes analitikai kémiában használatos arany szabályhoz: csak annyi komponensre bontottam fel a burkológörbét, amennyit szemmel is látni lehetett. Ha erre nem volt mód, spekulatív következtetéseket nem tettem. Ezért van az, hogy a nagy félérték szélességű, erősen átfedő sávokhoz csak (*Bírálom fogalmazásával*) „elnagyolt” sávhozzárendeléseket tudtam tenni.

A Peakfit program „rutinszerű” használhatóságát a kaolinit organokomplexekre a kemometriai területen nemzetközi viszonylatban is elismert volt tanszéki kollégám, Felinger Attila munkája alapozta meg (*J. Kristóf, R.L. Frost, A. Felinger, J. Mink: J. Mol. Structure 410-411 (1997) 119-122*).

Ebből adódóan a sávalakok elméleti háttérével nem foglalkoztam, továbbá azt sem vizsgáltam, hogy a minták és a különböző mérési módszerek hogyan befolyásolják a sávok alakját. A sáv típusokat nem kontrolláltam és nem használtam a Fourier-öndekonvolúciót sem. Második derivált spektrumot azért sem használtam, mert tapasztalatom szerint komplex rendszerek esetén a második deriváltak több nehézséget, mint segítséget jelentenek az értékelés során. Bírálom felvetése az általam vizsgált mintákra vonatkozóan olyan nagy volumenű kemometriai feladat, amely messze meghaladja a disszertáció eredeti célkitűzéseit. Ugyanakkor rendkívül gondolatébresztő javaslat! A görbefelbontás számomra tehát egy olyan rutin eljárás volt (*felhasználva Felinger Attila tapasztalatait és szakmai segítségét*), amely megkönnyítette a spektrumok értékelését.

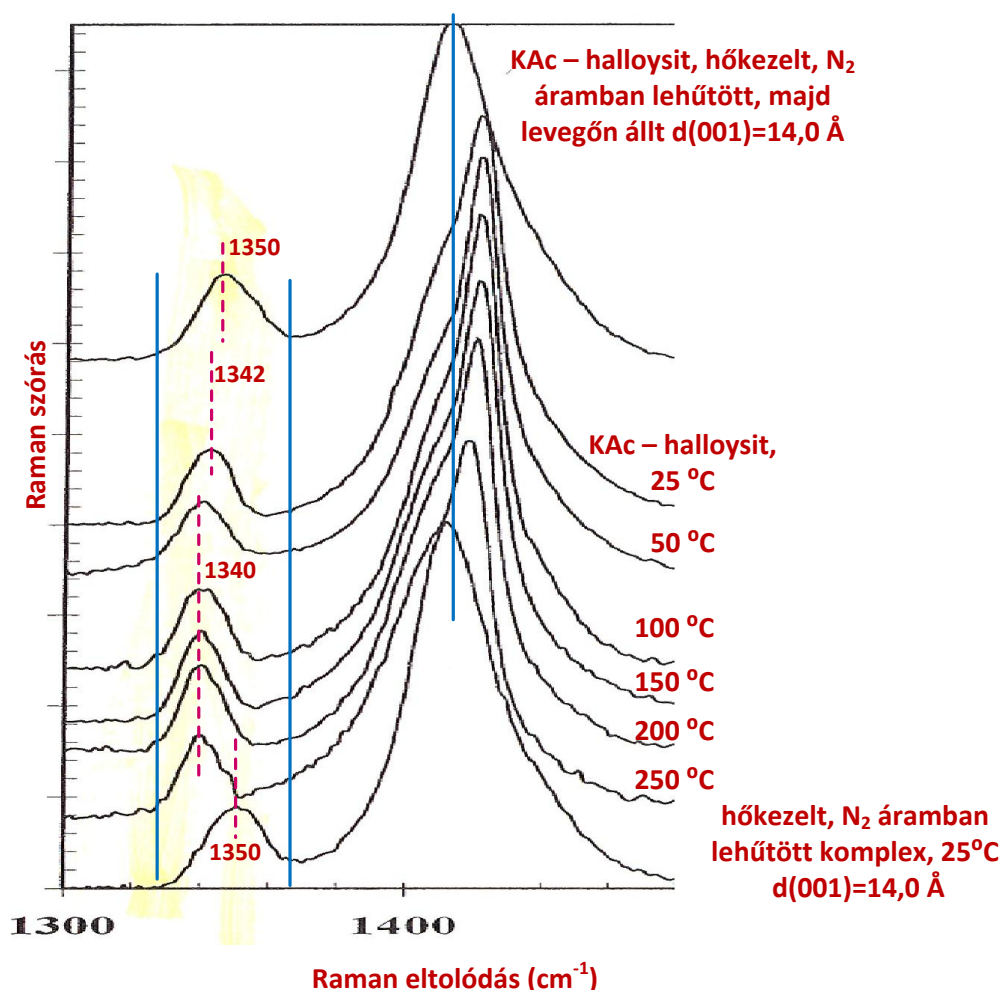
7. A 3.1.1. fejezetben a 14. ábra (A) képe valóban hibás, ugyanis H₂O helyett O₂H van feltüntetve.

Bírálom jól látja, a kálium-acetát metil-csoportja a rétegek közötti térben valóban azonos valószínűséggel kétféle kémiai környezetbe került.

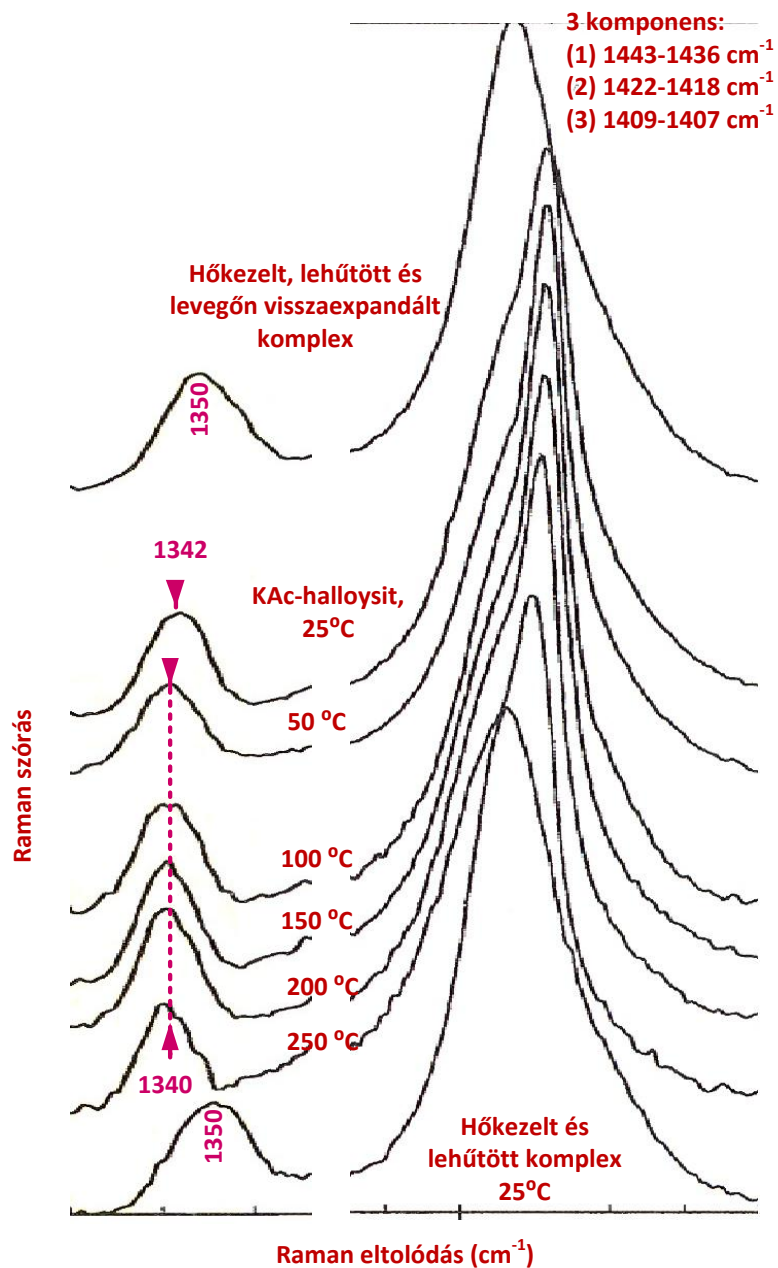
A jelenség sokáig számomra is meglepő volt, de az elmúlt másfél évben végzett vizsgálatok (*különösen a pórusméret- és póruseloszlás vizsgálatok*) rávilágítottak arra, hogy a rétegek közötti térben lévő nagy erőterek még a kiegyensúlyozott elektronszerkezettel rendelkező funkcionális csoportokat is kölcsönhatásokra kényszeríthetik.

Mivel a Raman mérések R.L. Frost laboratóriumában készültek és csak az OH vegyértékrezgési tartományról készült 200 °C-on Raman spektrum, ezt utólag pótolni már nem tudom. Feltételezem, hogy 200 °C-on az acetát ion rétegeközi helyzetének megváltozása miatt a $\delta_s\text{CH}_3$ felhasadása lecsökken (*a disszertációban 31. oldal, 14. ábra B és 14. ábra C szerkezet*), a sziloxán réteggel való kölcsönhatás lehetőségének csökkenésével (*az ab síkkal szöveget bezáró elhelyezkedés a rétegeközi térben*). Mivel 150-200 °C hőmérséklet tartományban az expandált szerkezet részlegesen összeesik és többféle szerkezet van jelen, az adott hőmérséklet tartományban mért Raman felvételek keverék spektrumok lesznek (*14. ábra, B és C szerkezetek*).

Bár a kaolinit kálium-acetáttal képzett interkalációs komplexére nem, de kálium-acetát-halloysit komplexre (*hidratált kaolinit*) végeztünk hőmérséklet függő Raman mikrospektroszkópiai vizsgálatokat. A CH_3 deformációs, valamint a $\nu_s\text{CO}_2^-$ tartományt a hőmérséklet függvényében a mellékelt két ábrán mutatom be (*R.L. Frost, J. Kristóf, E. Horváth, J. T. Klopogge: J. Colloid Interface Sci, 226 (2000) 318-327*).



Kálium-acetát – halloysit komplex Raman spektruma a hőmérséklet függvényében, az 1600-1300 cm^{-1} tartományban



A kálium-acetát-halloysit raman spektrumai a hőmérséklet függvényében (x irányban nagyítva)

A halloysit szerkezete morfológiájában különbözik a kaolinitétől. A kaolinitnek síkréteges, míg a halloysitnek görbült réteges szerkezete van és a rétegek között víz helyezkedik el. 150-250 °C között a halloysit organokomplex dehidratációt szenved és az expandált szerkezet részlegesen összeesik. A hőkezelt, majd nitrogén áramban visszahűtött és a levegőn állni hagyott komplex vizet vesz fel és visszaexpandál az eredeti $d(001)=14\text{\AA}$ -ös értékre. Ez a komplex (vagyis a dehidratált, majd visszaexpandált halloysit organokomplex) a szerkezetben meglévő morfológiai különbségek ellenére összehasonlítható a kálium-acetát-kaolinit komplex szerkezetével.

Megfigyelhető, hogy a visszaexpandált komplex metil-csoportjának szimmetrikus deformációs rezgése aszimmetriát mutat, a sáv legalább két komponensre felbontható (*a metil-csoport legalább két kémiai környezetben van*). A dehidratáció hőmérséklet tartományában a $\delta_s\text{CH}_3$ sáv szélesedése csökken. A sáv alakja szimmetrikusabb, bár a jel/zaj viszony romlik (*a hőkezelés az amorfizációt növeli, így a Raman aktivitás csökken*). A 150-250 °C hőmérséklet tartományban keverék spektrumokat mérünk, mivel egyidejűleg többféle szerkezet van jelen, amelyet az XRD felvételek is megerősítenek: a szerkezet részleges összeesése következtében két, esetenként 3 röntgen-diffrakciós sáv is mérhető.

8. A 34. oldalon bemutatott röntgen-diffraktogramok (17. ábra) és Raman spektrumok (18. ábra) nem egy időben készültek. A két ábra között azonban a szerkezet visszaállására vonatkozóan nincs ellentmondás.

A Raman spektrum ugyanis azt mutatja, hogy a hidrazin-hidrát rétegek közti térben való jelenléte következtében a belső felületi OH csoportok erősen polarizált (*és ennek következtében nagyon alacsony Raman aktivitású*) formában vannak jelen. Az idő függvényében, a hidrazin bomlásával párhuzamosan az eredeti szerkezethez hasonlóan polarizálható (*Raman aktív*) belső felületi OH csoportok jelennek meg. Ezzel párhuzamosan a $d(001)=10,2$ Å bázislap távolsághoz tartozó csúcs-intenzitás drasztikusan lecsökken. Vagyis a 17. ábra d, valamint a 18. ábra j görbéje összehasonlítható. Az eredeti bázislap távolság/szerkezet visszaállására vonatkozó információt azonban a röntgen-diffraktogramok hordozzák. Csupán a Raman spektrumból nem lehet teljes biztonsággal megmondani, hogy az eredeti szerkezet/bázislap távolság mikor áll vissza. A 19. ábrán bemutatott diffúzreflexiós infravörös spektrumok jól mutatják, hogy 24 óra és 30 nap között az IR spektrum alig változik, míg a 17. ábra d-g görbéi szerint a $d(001)=10,2$ Å bázislap távolság fokozatosan $d(001)=7,1$ Å-re csökken. A bázislap távolság késleltetett visszaállását a visszamaradó vízmolekulák is késleltethetik (*pl. halloysit-típusú átmeneti szerkezet kialakulása miatt*). A röntgen-diffraktogram $d(001)=7,1$ Å bázislap távolsághoz tartozó sávjának aszimmetriája azt is elárulja, hogy amorfizáció kíséri a folyamatot. Bírálóm probléma felvetése jól illusztrálja a különböző anyagvizsgálati módszerek együttes használatának szükségességét.

9. A 41. oldalon bemutatott 24. ábra spektrumai ugyanabból a méréssorozatból származnak, mint a 13. sorszámmal jelölt saját publikáció spektrumai. A disszertációban szereplő ábrák a 9. Európai Termoanalitikai és Kalorimetriai Szimpóziumot kísérő “Clay minerals Workshop”-on kerültek bemutatásra (*Horváth E.: High- and low-temperature Raman and infrared spectroscopy of organoclay complexes, 9th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Krakow, August 27-31, 2006.*). A 24. ábrával a CRTA módszer, mint mintapreparációs eljárás előnyeit és jelentőségét szerettem volna bemutatni a rezgési spektrumok könnyebb értelmezhetőségére vonatkozóan.

10. Bírálóm megjegyzését cáfolom a 3.1.4. fejezet és a 2008-as Vágvölgyi-Kovács-Horváth-Kristóf-Makó cikk, valamint Vágvölgyi Veronika PhD dolgozata közötti nagy átfedés feltételezésére. Vágvölgyi Veronika témavezetésemmel készült PhD munkája a szegi és a zettlizi kaolinok hidrazinnal és formamiddal képzett organokomplexeivel foglalkozik, különös tekintettel a termikus analitikai vizsgálatokra, a pórusméret, a pórusméret eloszlás, az adszorpciós izoterma és a fajlagos felület meghatározására. A PhD dolgozat valóban használta az infravörös spektroszkópiai eredményeket (*mint ahogyan én is használni voltam kénytelen mind a termoanalitikai, mind a röntgen-diffrakciós vizsgálatok eredményeit*), de a súlypont a TA és a felület-vizsgálatokon volt. Ebből adódóan az irodalomjegyzékben 120. sorszámmal jelölt cikket a 3.1.4. fejezet eredményeinek alátámasztására, hivatkozásként használtam, igazolva azt, hogy a kérdéses publikációban közölt ammónia adszorpciós vizsgálatok

eredményei megerősítették a mechanokémiai aktiválás időtartama és a felület sav-bázis karaktere közötti szoros korrelációt. Disszertációm a 120. sorszámú Vágvölgyi-Kovács-Horváth-Kristóf-Makó cikk egyetlen eredményét sem használta fel. Ezzel talán Bírálómnak a 10. pont utolsó mondatában megfogalmazott kérdésére is egyértelmű választ tudtam adni.

Szükséges továbbá megjegyezni, hogy eredetileg a 3.1.4. fejezet két részre volt felosztva. Az első rész a mechanokémiai kezelés felületre gyakorolt hatásaival, a második rész a TG-MS felvételek alapján megfigyelt, szokatlan adszorpciós tulajdonsággal rendelkező felület vizsgálatával foglalkozott. A két részt az elővétel szakmai javaslatára alapján vontam össze.

Ha megmarad a két elkülönült fejezet, talán Bírálóm is könnyebben értelmezhetné volna a 4. táblázat adatait. Itt ugyanis a formamid bomlástermékeinek (CO, CO₂ illetve NH₃) a rétegek közötti térben való megkötődési formáiról és nem a kaolinit-formamid kölcsönhatásról van szó.

Kitűnő felvetés, hogy vajon a rétegek közötti térben lévő bomlástermékek megkötődése mennyire modellezhető/közelíthető egy katalitikus tulajdonságú Al-oxid felületen való megkötődéssel. A felvetést tovább viszem: miért nincs figyelembe véve a sziloxán felület hatása. Szeretném megjegyezni, hogy munkám során talán ez a kérdéskör volt az egyik legnehezebb feladat a probléma megközelítését illetően, ugyanis egy felület és egy belső felület még akkor is lényegesen különbözik, ha az homogén (pl. szén nanocsövek). Mivel a „szuperaktív centrumok” jelenléte egyértelműen a mechanikai aktiválást kísérő dehidratációval/dehidroxilációval van összefüggésben, a kaolinit-metakaolinit átalakulási folyamatban az Al központi atom koordinációs szám változásából adódóan a gibbsit rétegen lényegesen nagyobb számban alakulhatnak ki aktív centrumok/kötőhelyek, mint a sziloxán rétegen. Ezért kisebb hiba első közelítésben Al-oxid felülettel közelíteni a heterogén belső felületet. Természetesen, ez a megközelítés nem fedi a teljes valóságot, de fogyatékosai ellenére is segít a rendszer megértésében és nem állítom, hogy nincs, de egyelőre nem található jobb közelítés. Valószínű, hogy a kísérleti adatokon alapuló kvantumkémiai erőter-számítások fejlődése ezen a területen is lényeges áttörést eredményez majd.

A táblázat „irodalmi adat” és „szerkezet” oszlopában a katalitikus irodalomban nagy elismertségnek örvendő és sokszor idézett Knözinger és Morterra jelöléseit használtam.

11. Köszönöm Bírálóm elismerését a 3.1.7. fejezetet illetően. A molekulamechanikai számítások célját a disszertáció 66. oldal 3.1.7. fejezetének első két mondata, valamint a 67. oldal 2. bekezdés első két mondata fogalmazza meg az alábbiak szerint:

„A kaolinit különböző interkalációs reagensekkel képzett komplexeinek szerkezetvizsgálata felveti a kérdést, hogy mely prekursorokra építhetők sikeres és gazdaságos delaminációs folyamatok. A kérdés megválaszolásához elsősorban a kísérleti adatok alapján felállított szerkezeti modellek helytállóságát kell igazolni/validálni, továbbá a kötőerők nagysága/rendszer energia tekintetében legalább egy relatív sorrendet szükséges felállítani.” ...

„Az MM (számításokat az alkalmazott kutatási szempontból is érdeklődésre számot tartó három rendszerre, a K-acetát, a karbamid és a DMSO kaolinnal képzett interkalációs komplexeire végeztem el a Spartan'02 program PC verziójának segítségével. Alapvető célom a rezgési spektroszkópiai adatokból felállított szerkezeti modellek elvi helytállóságának ellenőrzése volt.”

Bírálómnak a 42-44. ábrákra vonatkozó kritikáját talán más megvilágításba helyezi az érthetőségre való törekvés. Ezért a 42. és a 43. ábrákhoz *hivatkozással* csatoltam mások eredményeit is. A szöveges részben kifejtettem, hogy a rétegek közötti térben feltételezett többrétegű interkalálószer jelenlétét azért nem tartom reálisnak, mert TA adatokból meghatározott tömeg/mólarányok tekintetében azt a reagens mennyiséget is figyelembe vették a Szerzők ([131, 132] *hivatkozás a disszertációban*), ami a külső felülethez adszorbeálódott (*pl. ezért volt fontos a 3.1.4. fejezetben ismertetni a CRTA módszer jelentőségét, ld. 9. pontban adott választ*).

A Bíráló által kifogásolt egyes szám első személy használatát a fejezet eredményeinek ismertetése során teljesen jogosnak tartom, ugyanis a komplex stabilitás sorrendjének felállítása, valamint az adott organokomplexek szerkezeti leírása, a rendszer modelljének felállítása kizárólag az én szellemi termékem. A program és a programba beépített lehetőségek működtetéséért a Köszönetnyilvánításban név szerint köszönetet mondtam Kurdi Róbert fiatal kollégámnak. A számításokat természetesen folytatjuk, az elmúlt egy évben 2 megjelent publikációban és több nemzetközi előadásban mutattuk be az eredményeket Kurdi Róbert társszerzőségével (*az egyik cikkben ő az első szerző*). 2 db publikáció előkészületben van. Bíráló véleményével egyetérték az általam vizsgált rendszerek molekulamechanikai modellezésének fontosságát illetően.

12. Hálásan köszönöm Bíráló dicséretét az emissziós infravörös spektroszkópia felületanalitikai alkalmazására vonatkozóan. A sávok interpretálásának „elnagyolását” illetően a 6. pontra adott választ tudom ismételni. Az egyszerűnek tűnő, de valójában rendkívül komplex rendszerről készült diffúz reflexiós és emissziós infravörös sávok értelmezése a jelentős spektrális zavarás és a nagymértékű sáv-átfedések miatt nagyon nehéz és a rendelkezésre álló kísérletes háttér is korlátozott. A karbonilok interpretálása valóban egyszerűbb, spektrális helyük miatt.

Bíráló felvetése egy összefoglaló táblázat közlését illetően a fémoxidok és a zárvány-speciesek spektrális adatairól minden bizonnyal növelné a dolgozat értékét, de nem ez volt az elsődleges feladatom. A fémoxidok karakterisztikus sávjai nem kevés munkával ugyan, de összegyűjthetők az irodalomból. A zárvány-speciesek azonosítása azonban volumenében nagyon komoly kísérletes munkát igényel, amelyre egyelőre infrastruktúrában nem vagyunk felkészülve. Az ilyen jellegű munkák kooperációban is csak kiegyensúlyozott finanszírozás mellett hozhatnak átütő eredményt.

13. A 91. oldalon található 8. táblázat valóban csak egyfajta összetételű mintára vonatkozik, továbbá sajnálatos módon elütés van a táblázat 3. oszlopában, a $\nu_{C_s=O}$ és $\nu_{C_{as}=O}$ jelölések helyett az alsó indexet a ν szimbólumhoz kellett volna rendelni, helyesen $\nu_s C=O$ és $\nu_{as} C=O$, illetve leegyszerűsítve $\nu C=O$. A jelölésmódban a hivatkozott irodalmat követtem. Az „elnagyolt” sáv-interpretáció szintén annak tulajdonítható, hogy kevés kísérletes adat áll rendelkezésre ahhoz, hogy konkrétabb adatokat tudjak megadni.

14. Az IR emissziós vizsgálatokhoz való hozzájárulásomat a publikációk bizonyítják. Amennyiben Bíráló ismét a szerzők sorrendjére gondol, úgy a (8) pont, utolsó bekezdésében leírt választ tudom adni.

A feladat alapvetően a nemesfém-oxidok kialakulásának prekursorokból való nyomon követése volt. Ennek egy érdekes aspektusa az oldószerként használt alkohol hangyasavas mechanizmuson keresztül történő feltételezett lebomlásának detektálása, illetve a C-C kötések felhasadása és a karbonilok képződése. Az analitikus feladata ebben az esetben az elektrokémiai viselkedést, a felület morfológiáját befolyásoló részfolyamatok, mellékreakciók

felderítése a preparálás optimalizálása érdekében. A filmképződés során *in situ* keletkező karbonilok (*fém típustól függetlenül*) bomlása megy végbe, jelentősen befolyásolva a bevonat porozitását és a tényleges felület nagyságát. Ebből a szempontból érdektelen, hogy a különböző fémek karboniljai egyedileg azonosíthatók-e, vagy sem.

Az 1. mellékletben felsorolt kritikákra adott válaszok

11. és 51. oldalakon kifogásolt sávhozrendelések értelmezésére adott válasz (OH deformációs rezgések, 940-900 cm⁻¹ tartomány)

A 11. oldalon a kaolinit rezgési tartományainak felsorolásakor a (d) pont: „OH deformáció (*torzió*), translációs rezgés” megfogalmazás valóban félreérthető, mivel a torzió természetesen nem translációs rezgés. A vessző helyett „;” pontosvessző használata lett volna indokolt.

A 11. oldalon a (c) pontban „OH deformáció (*merőleges hajlítás, out-of-plane*) 940-900 cm⁻¹” fogalmazásmód, valamint az 51. oldalon alulról a 2-3. sorokban „libráció”-ként írt rezgéstípus megnevezések bővebb magyarázatra szorulnak.

Szeretném előrebocsájtani, hogy Bírálómnak teljesen igaza van a kérdéses tartományban megjelenő OH deformáció „in-plane bending” megjelölésében akkor, ha az Al, O, H atomok által meghatározott síkban az Al-O-H kötésszög deformációját tekintjük. A probléma ott kezd bonyolulttá válni, ha mind a belső OH, mind a belső felületi OH csoportok deformációit egyszerre tekintjük egy nagyobb atom-halmazban, pl. egy elemi cellában, vagy egy hat tagú tetraéder/oktaéder gyűrűt alkotó halmazban. A rendszer összetettsége miatt ebben az esetben már nem egyértelmű a „referencia sík” definiálása, ráadásul ezek a rezgések nyilvánvalóan egymásra szuperponálódnak.

Továbbá, kis atomszámú molekulák esetében az OH out-of-plane deformációra az irodalom valóban az „OH out-of-plane def. vib 700-600 cm⁻¹” adatot közli, de hangsúlyozza, hogy asszociátumokban, hidrogénhid kötésekben és komplexekben résztvevő OH csoportok esetében ezek a frekvenciák lényegesen nagyobbak és 960-875 cm⁻¹ tartományban is megjelenhetnek (*G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 3rd edition, John Wiley and Sons Ltd. New York, ISBN 0 471 85298 8, p. 94-99.*).

Egyelőre az agyagásvány irodalom rendkívül óvatos megfogalmazással az „OH bending”, vagy „AlAlOH bending” (*holott nyilvánvalóan Al-Al-OH kötés nincs a rendszerben, csupán a síkot akarja definiálni*), illetve az „Al₂OH bending” jelöléseket használja (*J. Madejova, Spectrochimica Acta Part A 54 (1998) 1397–1406; M.A. Qtaitat, Spectrochimica Acta Part A 61 (2005) 1519–1523*). Ugyanakkor az elméleti számításokon alapuló spektrum interpretációk óvatosan bár, de messzebbre mennek és komplexebb módon képesek kezelni ezt a kérdést is (forrás: www.unito.it).

Az 51. oldalon leírt „libráció” rezgéstípus megnevezést a kérdéses frekvenciatartományban J. Mink mint társszerző (*Vib. Spectrosc. 5 (1993) 61-67*), valamint R. Frost (*Vib. Spectrosc. 13 (1997) 175-186; Clays and Clay Minerals, 44,(1996) 635-651*) is használja.

Összefoglalva ismételten megköszönöm Bírálóm minden részletre kiterjedő észrevételeit, kritikáit. Az elméleti spektroszkópai szemléletmódú kritikai megjegyzések nagyon sokat segítenek különösen abban a tekintetben, hogy az agyagásványok rezgési sávjainak interpretálását szükséges lenne újragondolni és olyan jelölésmódokat alkalmazni, amelyek jobban közelítik a valóságot.

Bírálóm kritikai megjegyzéseit talán más megvilágításba helyezik a válaszok, amelyekben igyekeztem bemutatni azt, hogy jelenleg sok esetben az irodalom álláspontja sem egyértelmű. Ugyanakkor még egyszer szeretném megköszönni azt, hogy Bírálóm elismeri a disszertáció szakmai értékeit.

A dolgozatban pontatlanságok, kisebb hibák is maradtak. Kiküszöbölésükre egyetlen megoldás az *(lehetett volna)*, ha a kéziratot pár hónap pihentetés után ismét előveszem és átnézem. Ezt egyetemi oktatóként, figyelembe véve a felsőoktatás jelenlegi helyzetét, csak nagyon nehezen tudtam volna megtenni.

Őszintén remélem, hogy Bírálóm kritikáira, kérdéseire adott válaszaimból kitűnik a téma újdonsága és komplexitása, továbbá sikerült rávilágítanom az irodalomban meglévő bizonytalanságokra és a tisztázatlan kérdésekre. Természetszerűen maradtak a disszertációban még kidolgozásra váró nyitott kérdések, amelyekkel a továbbiakban foglalkozni kell. Bízom abban, hogy a válaszaim alapján Bírálóm más megvilágításba helyezi a disszertáció visszavonásának megfontolására tett javaslatát.

Veszprém, 2011. augusztus 25.

Horváth Erzsébet PhD
egyetemi docens

Megjegyzések, kiegészítések, válaszok az 1. mellékletben felsorolt hibákra és hiányosságokra vonatkozóan

(zöld szín jelöli azokat a sorokat, ahol a kritikával egyetértek)

oldal	sor	leírás
2.		javitva az (5) pontban
5,28		A diffúzreflexiós infravörös spektroszkópia rövidítése, mint mozaikszó DRIFT és DRIFTS néven is használatos az irodalomban.
6	21	A17-21 sorokra vonatkozik a 2. ábra, amelynek alapvető célja a TO rétegszerkezet bemutatása, megjegyezve azt, hogy a rétegeket hidrogénhid kötések kapcsolják össze. A 3. ábrán valóban be vannak mutatva a hidrogénhid kötések.
6	ábra	a „pontcsoport” helyett „tércsoport” szóhasználatlaltal egyetértek
8	1	a bíráló megjegyzésével a c illetve c* jelölésekre vonatkozóan egyetértek.
11	6-12	magyarázat külön pontban, 14. oldal
11	10	magyarázat külön pontban, 14. oldal
11	11	magyarázat külön pontban 14. oldal,
20	14-17	Az állítást nem tartom ellentmondásosnak. Ugyanis az állítás szerint az elektrokatalitikus tulajdonságok ugyan <i>nem mindig</i> mutatnak növekedést a felület növekedésével, de <i>rendszerint</i> a nagyobb felület nagyobb aktivitást eredményez.
28	3-5	válasz a 4. 5. pontokban
28	17	egyetértek
28	24	egyetértek
31	14. ábra	egyetértek, ld. még 7. pontot
42	25. ábra aláírása	4 h-hoz nem tartozik görbe, a 4 h téves jelölés, nem kellene szerepelnie a feliratban
47	30. ábra aláírás	helyesen: $R^2 > 0.998$
51	alulról a 2-3	magyarázat külön pontban, 14. oldal
52	6,12	Az amid rezgésekre az irodalomban a következő jelöléseket találtam: amid I, amidI és amid-I, leggyakoribb azonban az amid I jelölési forma.
58	36. ábra	egyetértek, de sajnós, feldolgozott ábrákat kellett használnom.
59	2-3 37. ábra	egyetértek
65	41. ábra	A szövegben jeleztem, hogy a széles, erősen átfedő sávok miatt a DRIFT spektrum nehezen értelmezhető, következtetéseket a Raman spektrum alapján tettem. Így a több sávkomponensre való felbontás sem segíti az értelmezést.
71	43. ábra	valóban rossz az irodalmi hivatkozás. Helyesen: [132]
78	10-11	egyetértek a javasolt fogalmazásmóddal
82	52. ábra	az ábra Y tengelyének felirata helyesen: emittancia. Az X tengely korrekt.
91	8. táblázat.	A jelölésmódok a hivatkozó irodalomból átvéve. A Me=metal
92	7, 15	A nem publikált eredményre való hivatkozást nem tartom ellentmondásosnak.
98	15-18	egyetértek a javasolt szóhasználatlaltal
109		egyetértek. ld. a (8). pontban adott választ.
114	9-11	A diffúzreflexiós cella szabadalmaztatott optikai elrendezés, a fantázianeve, a „Praying Mantis TM ” elnevezés védett név. Ugyanakkor a „praying monk” nem védett névhasználat is használatos az irodalomban. A térdeplő testhelyzetben imádkozó szerzetes valóban nagyon képszerűen jeleníti meg az optikai egységben a fénytű irányait.
115	4	egyetértek a tércsoport kifejezés használatával és a Schoenflies jelölés megadásával.