

Opponensi vélemény

Horváth Erzsébet "Réteges szerkezetű anyagok és vegyesoxid bevonatok vizsgálata rezgési spektroszkópiai módszerekkel" című MTA doktori értekezéséről.

Dr. Kristóf Jánosné Dr. Horváth Erzsébet az MTA Doktori Tanácsához benyújtott doktori értekezésében a PhD fokozatának megszerzése (1999) óta eltelt egy évtizedben végzett kutatásaiból a publikációs szempontból legtermékenyebb két témakörben elért eredményeit foglalta össze. Mindkét témakörben szisztematikus kémiai analitikai és rezgési spektroszkópiai anyagszerkezeti vizsgálatokról van szó, mégpedig:

(1) a kaolinit interkalációs komplexeinek jellemzése, ill.

(2) egyes katalitikus hatású vegyesoxid bevonatok kéződési mechanizmusának és szerkezeti jellegzetességeinek vizsgálata terén.

A disszertáció bevezetésében a szerző a két elkülönülő témakört az "oxid típusú felületek" kategóriája és a vizsgált minták *réteges szerkezete* révén kapcsolja össze, valamint azáltal, hogy "a két, jelentősen eltérő tulajdonságokkal és alkalmazási lehetőségekkel rendelkező anyagi rendszer tanulmányozása *azonos vizsgálati metodikát* igényel." Meglehető, ez a párhuzam kissé erőltetett, (és volumenét tekintve az első témakörben végzett munka akár egymagában is elegendő lehetne a minősítési eljáráshoz,) nem tartom rossz döntésnek, hogy a jelölt két témáról is beszámol, amelyekben a közelmúltban jelentős kutatói aktivitást fejtett ki és amelyek a legtöbb értékes publikációt eredményezték. A rangos nemzetközi folyóiratokban megjelentetett tudományos közlemények nagy száma (36, ill. 9) önmagában is igazolja a két kiválasztott téma iránti széleskörű érdeklődést, a témák aktualitását és az eredmények újdonságtartalmát. Ezeket tehát, mint bíráló, magam is elismerem.

Horváth Erzsébet témaválasztásában láthatóan szerepet játszottak a kutatóhelyi adottságok és az ott kialakított *metodikai háttér*, azaz: a Pannon Egyetem Analitikai Kémia Tanszékén, ill. Környezetmérnöki Intézetében rendelkezésre álló műszeres vizslati technikák, szakmai felkészültség, valamint a szerző és munkatársai együttműködéses kapcsolati rendszere. *Fő vizsgálati módszerként* a szerző (az értekezés címében is) *a rezgési spektroszkópiát* emeli ki, míg az egyéb alkalmazott módszereket - beleértve a termoanalitikai vizsgálatokat is - *kiegészítő vizsgálatokként* említi. Az értekezés teljes anyagának és a hozzá háttérrel adó publikációk tárgyának ismeretében azonban ezzel *a címválasztással nem egészen értek egyet*. Úgy vélem, a rezgési spektroszkópia mellett legalább a termikus analízisnek is szerepelnie kellene a címben, avagy a szerkezetvizsgálatok többoldalú, komplex metodikáját kellene hangsúlyozni. Véleményem szerint a bemutatott kutatások fő jellegzetességét és *újdonságát* ugyanis a termoanalitikai és rezgési spektroszkópiai módszerek (és mások által végzett egyéb szerkezeti vizsgálatok) *együttes, egymást segítő* alkalmazása adja. Az itt bemutatott munkákra jellemző *sajátos szemléletet és metodikát* a termikus analízis veszprémi hagyományai, valamint a rezgési spektroszkópiai kutatások (különösen az infravörös diffúzreflexió, később az IR emissziós, illetve a Raman spektroszkópia) műszeres és metodikai háttérének az egyetem Analitikai Kémia Tanszékén való megalapozása és nemzetközi szintre fejlesztése alakították ki a korábbi évtizedekben. Úgy vélem, a témaválasztást, illetve módszerválasztást illetően *ezek az előzmények* is említést érdemeltek volna a dolgozat bevezetésében, vagy az irodalmi háttérrel foglalkozó 1. fejezetben, hiszen a szakirodalom tanúsága szerint az értekezés mindkét témájában évekkal a jelölt aktív bekapcsolódása előtt folytak már kutatások a veszprémi egyetemen, míg a jelölt az 1998-ban megvédett PhD dolgozatában még más

témával foglalkozott. Ebből az is következik, hogy a jelölt a PhD fokozatának megszerzése után témát váltott és *a most benyújtott doktori értekezésben a PhD munkájától eltérő tématerületen elért új tudományos eredményekről számol be.*

Úgy érzem, a jelölt nagy fába vágta a fejszét, amikor egy ilyen jelentős szakmai érdeklődésre számot tartó, de igen bonyolult téma szakirodalmát igyekszik áttekinteni, abban "rendet vágni" és újat alkotni, mint az agyagásványok interkalációs komplexeinek szerkezetvizsgálata. Az agyagásványok területén igen sokféle szerkezetvizsgálati módszerrel nagyon különböző megközelítésű és szakmai színvonalú munka született, így a rezgési spektroszkópiai munkák között is előfordulnak kevésbé adekvát publikációk (alaptalan spektrális asszignációk és érthetetlen interpretációk), esetenként még jól ismert szerzők cikkeiben is. Érdeklődéssel vártam, hogyan birkózik meg a jelölt ezzel a nagy feladattal.

A doktori értekezés a belső címlappal együtt 118 oldalas, viszonylag apró betűkkel írt, gazdagon illusztrált, szép kiállítású dolgozat, amely az ábrákban és táblázatokban színes kiemelésekkel, magyarázó feliratokkal és szövegformátálási (ferde- és kövérbetűs) hangsúlyozásokkal is igyekszik vonzóvá és könnyen értelmezhetővé tenni a bemutatott anyagot. Bevallom, első látásra kedvemre való volt ez a külsőségekben is megmutatkozó teljességre törekvés; a részletesebb vizsgálat során azonban *zavaró szerkesztési hibákat* és *sietségre/figyelmetlenségre utaló tartalmi hiányosságokat és tévedéseket* is találtam a műben.

Fő fejezetei szerint az értekezés a hagyományos szerkezetet követi, úgymint: bevezető irodalmi összefoglaló, kísérleti rész, az eredmények ismertetése, összefoglalás, tézisek és irodalomjegyzék. Jó "találmány" a kötet végén a *Fogalmak és magyarázatok* címet viselő pár oldalas függelék. Kevésbé szimpatikus megoldás azonban, hogy a két nagy témakört a szerző az említett fő fejezeteken belül *felváltva* tárgyalja. Úgy vélem, ez a szétdarabolt szerkesztési mód az anyag áttekintése és megértése szempontjából nem szerencsés: mire az első témakör eredményeinek diszkussziójához ér az olvasó, keverednek az emlékei az irodalmi és kísérleti adatokról a másik témában olvasottakkal, ezért bizonyos ismeretek felidézése, pontosítása, ismételt visszalapozást, keresgélést, azaz plusz erőfeszítést igényel.

Ha már a *szerkesztési* problémáknál/hibáknál tartok, meg kell említenem, hogy:

- Hibások a tartalomjegyzék hét utolsó alcímének oldalszámái (a 97.-től a 118. oldalig);
- Feleslegesen nehezíti az IR és Raman spektrumábrák értelmezését a hullámszám-skálák ábrázolásának következtelensége, rendszertelenül változó iránya. (A spektrumokban balról jobbra haladva a hullámszám-értékek egyes esetekben csökkennek, többnyire azonban növekednek; tudni illik, hogy az utóbbi ábrázolásmód *ellentétes* a IUPAC szakbizottságának javaslatával.)
- Egy zavarba ejtően furcsa, sőt megtévesztésre alkalmas számozási hiba került az értekezés és a tézisek alapjául szolgáló közlemények jegyzékének sorszámozásába (lásd később). Úgy gondolom, erősen önkritikus hozzáállással (gondosabb ellenőrzéssel) ezeket a hibákat még a benyújtás előtt észre kellett volna venni és ki kellett volna küszöbölni.

A disszertációhoz tartozó tézisekben a jelölt 12 alcím alatt 28 pontba szedve részletezi a kutatások lényegi megállapításait, amelyek formai szempontból megfelelnek az előírásoknak. Akárcsak az értekezés szövegét, a tézispontok nyelvezetét is szakszerűnek, gördülékenynek, potosságra törekvőnek, a megfogalmazásukat többségükben jól átgondoltnak találtam. (Megjegyzem viszont, hogy valamivel kevesebb, de fajsúlyosabb tézispont megadása jobb lett volna.) Az elvárásoknak megfelelően valamennyi következtetés és tudományos megállapítás *egyes szám első személyben* fogalmazódott. Remélem, hogy ez így jogos. Minthogy azonban az értekezés alapjául szolgáló folyóiratcikkek mindegyike

sokszerzős (cikkenként átlagosan 4 és fél szerzővel), fontosnak tartanám annak tisztázását, hogy mennyi volt a jelölt szerepe, ill. a hazai és külföldi munkatársak és társszerzők szerepe és érdeme a kutatások eredményeinek elérésében és a következtetések levonásában. Sajnos erre a kérdésre én, mint bíráló, - bár feladatomban lenne - nem tudok egyértelműen választ adni, mert a szerző az értekezésben nem ad hozzá elegendő támpontot. (Társszerzői lemondó nyilatkozatokat sem láttam. Mi biztosítja, hogy más minősítési eljárásban nem szerepeltek, vagy nem fognak szerepelni bizonyos eredmények az itt bemutatottakból?)

A tisztánlátást ezen a téren kimondottan nehezíti két körülmény, illetve számomra szokatlan és nehezen elfogadható tárgyalási stílus:

a) A szerző a disszertáció irodalomlistájában *nem szerepelteti a mű alapját képező saját közleményeket* - ami még nem lenne probléma, hiszen ezekről adva van egy külön listát. *A fő gond az, hogy a jelölt a saját közleményeire egyáltalán nem hivatkozik az eredmények ismertetése során, ami jelen esetben megnehezíti a szerző saját tudományos eredményeinek számbavételét és ellentétes a tudományterületi publikációs szokásokkal is. Úgy vélem, az lett volna a helyes eljárás, ha a szerző egy megkülönböztető betűjellel ellátva hivatkozik a külön listában szereplő saját közlemények sorszámaira, hogy az olvasó azonosíthassa, melyik saját eredmény melyik megjelent közleményben került publikálásra (és ott hányadik szerző a jelölt).* {Az egyetlen saját közlemény, amelyre hivatkozást találunk (a 17. oldalon) az *Appl. Spectrosc. Reviews*-ban 2010-ben megjelent összefoglaló cikk, de ez sem az eredmények ismertetése során, hanem a bevezető irodalmi összefoglalóban szerepel.}

b) 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. Ez a szerző tudatos választása volt, hiszen a Bevezetésben (5. oldal) előre is bocsátja: “a szerkezetvizsgálatokra vonatkozó adatokat az érthetőség segítése érdekében célszerűbbnek tartottam az eredményekkel együtt bemutatni”. Ezzel szemben nekem az a véleményem, hogy a doktori eljárás elsődleges célja, hogy a jelölt *személyes* teljesítményét, eredményeit és érdemeit értékeljük. Ennek elősegítése érdekében a célszerű tárgyalási mód a saját eredmények említésekor a megfelelő közleményre való pontos bibliográfiai hivatkozás, továbbá a szerző egyéni hozzájárulásának és érdemeinek világos kiemelése lett volna. Sajnos a szerző ezekkel a lényeges információkkal a benyújtott disszertációban adósunk maradt.

Ebben a helyzetben más támpont híján kénytelen voltam feltételezni, hogy a doktori mű alapjául szolgáló közlemények jegyzéke (107-109. old.) jól tükrözi a jelölt tudományos tevékenységét. A szóban forgó háromoldalas listában a szerzőnek a két nagy témában 1999 és 2010 között megjelent publikációi vannak felsorolva, 1-től 65-ig sorszámozva. A jegyzék azonban nem 65, hanem valójában csak 45 tételt tartalmaz, amit azonban a lista 65-nek mutat (úgy, hogy a 36-os sorszám után 20-at ugorva az 57-es következik). Felmerülhet a kérdés: nem maradt-e ki húsz közlemény a listából 2004 és 2005 között valamilyen technikai hiba folytán? – Utánanéztem ennek a SCOPUS-adatbázisban, de nem találtam a jelöltnek egyetlen kimaradt cikkét sem ebben az időszakban; tehát tényleg téves a számozás. (Ha létezik erre kézzelfogható magyarázat, kíváncsi lennék rá; továbbá arra is hogy hogyan maradhatott észrevétlen ez az értékelés szempontjából fontos, de hibás adat.)

Persze a 45 publikáció is igen figyelemre méltó teljesítmény. A kaolinit interkalációs komplexeinek témájában 36, a vegyesoxid rétegek területén 9 (összesen 45) közlemény született Horváth Erzsébet részvételével - nagyrészt *rangos nemzetközi folyóiratokban*, melyek impact faktora 0,54-től 3,61-ig terjed (átlagosan 1,79). Ezek *mind többszerzős* cikkek, 3-6 (átlagosan 4 és fél) szerzővel, ahol a jelölt a 45 közleményből 7-ben első szerző,

6-ban második, de *leggyakrabban és átlagban a harmadik*. Szeretném kiemelni, hogy a 7 első szerzős cikk átlagos impact faktora 1,64, ami közepesen jó teljesítmény.

A szerző saját közleményeinek listája alapján az is látszik, hogy mindkét téma sikeres művelésében igen aktív nemzetközi együttműködés is közrejátszott. *A kaolinit interkalációs komplexeinek vizsgálatához* láthatóan új lendületet adott az ausztrál Ray Frost professzorral való együttműködés és a Kristóf házaspár Brisbane-i tanulmányútja. A témában született publikációk szerzői összetétele arra enged következtetni, hogy a jelölt *ebben az időben* kapcsolódott be a kaolinit interkalációs komplexeinek kutatásába, amelyben azonban nem az övé volt a vezető szerep. (Kérem a jelöltet, jelezze, ha tévesen következtetek.) A közlemények listájában feltűnő a Frost professzorra jellemző publikációs dőmping megindulása a témában 1999-ben - Ray Frost domináns első szerzőségével: a 36 közös cikkből R. Frost 25-ben, Horváth Erzsébet 4 és Kristóf János szintén 4 cikkben első szerző.

A vegyesoxid bevonatok szerkezetvizsgálata olasz együttműködésben zajlott, De Battisti professzor vezetésével. A témában készült 9 közös közleményből 3-nak első szerzője, 2-nek második szerzője Horváth Erzsébet.

Vagyis az *első témában* a jelölt a folyóiratcikkek 1/9-ében, a *második témában* a cikkek 1/3-ában első szerző. Vannak arra utaló jelek, hogy Frost professzor szerepe - pozíciójából származóan – bizonyára túltreprezentált a cikkekben leírt tudományos eredmények elérésében, az adott bibliográfiái és statisztikai adatok mellett azonban jó lenne, ha többet is megtudhatnánk arról, hogy a jelöltnek magának *milyen mértékű* volt a személyes szerepe az leírt eredmények létrehozásában, illetve mely tézispontokra vonatkoztathatóan volt *meghatározó* a szerepe. (Bár a jelenleg hatályos doktori szabályzat nem követeli meg a társszerzői elismerő nyilatkozatokat, úgy gondolom, a Bizottság megnyugtatóra itt most jól jönne.)

Mindezzel együtt számomra nem kétséges, hogy *a jelölt a disszertációban összegzett két kutatási témának, mint analitikus kémikus, kompetens szakértőjévé vált. A szakirodalmat – munkatársaival együtt, a vizsgált kémiai rendszerekre vonatkozóan - számos új adattal és megállapítással gazdagította, amelyeket megfelelően tükröznek az értekezés tézisei. Ezeket összességükben olyan új tudományos eredményeknek ismerem el, amelyek hozzájárultak a szakterület továbbfejlődéséhez.*

Ugyanakkor hivatalos bírálóként szóvá kell tennem, hogy rezgési spektroszkópiai szempontból *több apró hiányosságot és szakmai hibát* lehet találni a disszertációban (pl.: a rezgési spektroszkópiai szakterületen használt jelölések pontatlan használatát, a molekulák bizonyos rezgésmódjainak helytelen megnevezését és jelölését, egyes szerkezetek hiányos vagy hibás ábrázolását, stb.), amelyek a dolgozat beadás előtti gondosabb átvizsgálásával kiküszöbölhetők / kiküszöbölendők lettek volna. (A hibák tételes felsorolását l. a mellékelt külön táblázatban.) Kíváncsnak találnám, hogy ezek javítására a védés előtt sor kerüljön.

Az értekezés írott anyagával kapcsolatban a következő kérdéseket és problémákat szeretném felvetni, amelyekre várom a jelölt választát:

1. A Bevezetésben (5. o.) vastag betűvel kiemelve ez szerepel: *“A két rendszert elsősorban analitikai kémiai / felületkémiai tekintetben módszerközpontú szemléletmóddal közelítettem.”* A következő mondatban *“komplex rezgési spektroszkópiai megközelítést (IRES, DRIFTS, mikro-Raman) és off-line vizsgálatokat (CRTA, TA-IR, TA-IRES)”* említi, amelyeket – mint írja – *“elsőként használtam az agyagásvány kutatásban és a vegyesoxid-képződés mechanizmusának tanulmányozására”*. Ezek hangzatos mondatok, de magyarázatra szorulnak. A komplex rezgési spektroszkópiai megközelítés a rezgési

spektroszkópus számára teljesen természetes dolog, így általánosságban az agyagásvány-kutatásban sem lehet újdonságnak tekinteni. Az “off-line vizsgálatok” említése is csak fellengzősen hat; semmi különöset nem jelent, sőt egyszerűbb mérési metodikára utal, mintha *csatolt* (on-line) mérési módszerekről beszélnénk, amikre a kötőjeles rövidítések (TA-IR, TA-IRES) utalhatnak. *Kérdés:* Jól értem, hogy itt egyszerűen hőmérsékletfüggő spektroszkópiai mérésekről és párhuzamos termoanalitikai vizsgálatokról van szó?

2. A kaolinit rezgési spektroszkópiájának bevezető összefoglalása a 11-13. oldalon nem teljes. Az IR és Raman spektrumnak csak az OH vegyértékrezgési tartományát ($3750-3550\text{ cm}^{-1}$) mutatja be a dolgozat ábra formájában is (11. oldal, 5. ábra). A 2000 cm^{-1} alatti tartományt vajon miért nem? Míg az OH vegyértékrezgési tartomány leírása és asszignációja elég részletes, az also tartomány bemutatása hiányos, a rezgések asszignációja meglehetősen zavaros. Kérdés az is, hogy a korábbiakban (9. old.) említett háromféle kémiai környezetű OH csoport közül miért nincs szó a továbbiakban a “külső” OH-csoportok spektroszkópiai adatairól. Ezek nem lennének észlelhetők a rezgési spektrumokban?
3. A 11. oldalon a különféle rezgési tartományok felsorolásánál, illetve a 12. oldalon a részletes összefoglaló táblázat (1. táblázat) alsó részében egyes sávasszignációk tévesek, sőt még egymással sincsenek összhangban. Pl. az $1120-1000\text{ cm}^{-1}$ -es tartomány a 11. oldalon (helyesen) a Si-O vegyértékrezgésekhez van rendelve, az 1. táblázatban viszont az ide eső sávok asszignációja “Si-O-Si síkbeli deformáció (in-plane def.)”; az utóbbi nyilvánvalóan téves, hiszen az ilyen vázdeformációs rezgések mindig jóval alacsonyabb frekvenciánál, 600 cm^{-1} alatt vannak. Honnan származnak ezek a vitatható asszignációk? (Konkrét hivatkozás nincs mellettük.) És hogyan látja a jelölt: mennyire befolyásolhatják ezek az asszignációs tévedések és bizonytalanságok a vizsgált szerkezetek és folyamatok értelmezésének eredményeit? – {Itt egy *megjegyzést* szeretnék tenni a sávhozzárendelési hibák vonatkozásában: az ásványok rezgési spektroszkópiai irodalmában sok ellentmondó adat és rosszul megalapozott sávasszignáció látott már napvilágot, és előfordul, hogy ezek némelyike idővel gyökeret ver az irodalomban. A hibás sávasszignációk felismerése és száműzése az irodalomból nem egyszerű dolog. Csak remélni lehet, hogy a közeljövőben egyre több megbízható (kvantumkémiai erőter-számításokon alapuló) modellszámítást és spektrumszimulációt közölnek a fontosabb ásványokra, és ezek alapján tisztázódhatnak a hasonló tévedések és ellentmondások. Ebben a tekintetben a kaolinit esetében Bougeard és mtsai [9] közleményét lehet jó alapnak tekinteni.}
4. A kísérleti részben az alkalmazott rezgési spektroszkópiai eszközök és módszerek leírása eléggé elnagyolt (l. 28. oldal). Nincs dokumentálva, hogy milyen mintaelőkészítési technikával és milyen referenciával (háttérrel) készültek a DRIFTS mérések. Az eljárás nyilván nem lehetett egyforma a porszerű, vagy polikristályos kaolinit minták, illetve a titánlemez hordozón kialakított vegyesoxid-rétegek esetében, hiszen más a minták morfológiája, így mások a spektroszkópiai vizsgálatok optikai feltételei is. (Ha a disszertációt önálló műnek tekintjük, akkor a mérések reprodukálásához szükséges paramétereket itt is dokumentálni kellene. Ha nem önálló mű, hanem a publikációkra támaszkodik, akkor pedig hivatkozni kellett volna a részletesebb információt nyújtó saját közleményekre.) – Nem derül ki az értekezésből (de a jelölt általam látott cikkeiben sem volt adat arra), hogy a mért Raman spektrumokat korrigálták-e a műszer (detektor) válaszfüggvényével. – Továbbá, tett-e a jelölt kísérletet arra, hogy valamely minta Raman spektrumát a diszperziós Renishaw készülék mellett valamilyen Fourier-transzformációs Raman spektrométerrel is megmérje és az eredményeket összevesse? – Itt jegyzem meg,

hogy a dolgozat végén, a 68. ábra FT-Raman spektrumokat is mutat (vegyesoxid bevonatokról), de erről a műszerről és a mérések körülményeiről nem esik említés a kísérleti részben.

5. Mennyire jogos a Kubelka-Munk-transzformáció alkalmazása a szerző által vizsgált különféle típusú minták esetében? (Szemcseméret és rétegvastagság viszonya, stb.)
6. A Frost-féle spektrum-kiértékelési metodika jellegzetessége, hogy minden esetben (rutinszerűen) legkisebb négyzetes sávfelbontást (görbeanalízist) alkalmaznak. Felmerült-e a munka során a kérdés, hogy milyen elméleti sávalakokat lehet feltételezni a különféle minták és mérési módszerek esetében, hogy pl. a Kubelka-Munk transzformációval kapott IR spektrumok, a Raman spektrumok, vagy netán az emittancia-skálában ábrázolt spektrumok helyes sávfelbontási eredményre vezessenek? Kontrollálták-e a sávtypust? Használtak-e második-derivált spektrumokat, vagy Fourier-öndekonvolúciót felbontás előtt a sávkomponensek helyének és számának előzetes meghatározására?
7. A 3.1.1. pontban, a kálium-acetáttal interkalált kaolin szerkezetvizsgálata kapcsán a jelölt – nyilván véletlenül - egy hibás szerkezetet ábrázol a 14. ábra “A” szerkezeteként (H_2O helyett O_2H molekula szerepel benne) és ennek a szerkezetnek a létezését valószínűsíti annak alapján, hogy a metilcsoport $\delta_s\text{CH}_3$ rezgési sávja a Raman spektrumban két komponensre hasad, amit a szerző a metilcsoport sziloxánréteghez való kapcsolódásának tulajdonít. Úgy vélem, az említett kölcsönhatás valóban okozhat sáveltolódást, de ha minden metilcsoport ilyen szerkezetben szerepel, akkor az nem indokolja a felhasadást (hiszen nem degenerált rezgésről van szó). Lehet, hogy itt azonos valószínűséggel kétféle környezetbe kerül az acetátionok metil-csoportja? – A probléma részletes tárgyalása (pl. a spektrum hőmérsékletfüggése) több adat bemutatását igényelné. A 16. ábrán látható pl. az acetáttal interkalált kaolinit Raman spektruma 25 és 200°C-on is, de csak az OH vegyértékrezgések tartományában. Mi történik a megkettőződött $\delta_s\text{CH}_3$ sávval 200°C-on?
8. A 34. oldalon a hidrazinnal interkalált szegi kaolin levegőn végbemenő bomlásáról Röntgen-diffraktogramokat és Raman spektrumokat is látunk a 17., ill. 18. ábrán. Érdekes megfigyelni, hogy míg a Raman spektrumok alapján az eredeti szerkezet néhány órán belül teljesen visszaáll, addig a Röntgen-diffraktogramm szerint csak néhány nap után alakul ki az eredeti, 7,1 Å-ös bázislap-távolság. Mivel magyarázható ez a különbség?
9. A formamiddal, illetve formamid-víz eleggyel interkalált kaolinit Raman spektrumai a 24. ábrán láthatók. Ezek a spektrumok azonban sok apró részletben különböznek a 13-as sorszámú saját cikkben szereplő spektrumoktól, amelyek ugyanezekről a vizsgálatokról szólnak. Ennek mi az oka? Történtek esetleg újabb mérések a cikk megjelentetése óta?
10. A 3.1.4. pontban a mechanokémiai aktiválás és termikus kezelés együttes hatásának vizsgálatáról van szó. Bár az alfejezet címe ezt nem mutatja, itt is formamiddal történt az interkaláció és több hivatkozás szerepel mások által elért eredményekre. Itt különösen nagy lehet az átfedés a 2008-as Vágvölgyi-Kovács-Horváth-Kristóf-Makó-cikkkel [120] és Vágvölgyi Veronika 2008-as PhD értekezésének anyagával. A 4. táblázat „A DRIFT-spektrumok sávasszignációja és a feltételezett felületi szerkezetek” címet viseli, de nem jelzi, hogy a tabulált adatok melyik kémiai rendszerhez tartoznak. Feltételeztem, hogy itt is kaolinit és formamid kölcsönhatásáról van szó, de az összehasonlításként bevett „Irodalmi adat” és „Szerkezet” feliratú két oszlopban két olyan idegen cikkből származó frekvenciaadatok és felületi specicses szerkezeti szerepelnek, amelyek nem kaoliniten, hanem *aluminákon* (Al-oxidokon) adszorbeált karbonil, karboxyl és karbonát

speciesekről szólnak [118, 119]. Ugyanitt a megadott frekvenciaértékek mellé írt egyes rezgéstípus-jelölések hiányosak, pontatlanok és nehezen értelmezhetők (pl.: a ν_s és ν_{as} jelölések önmagukban nem jelentenek semmit; meg kell adni azt is, hogy milyen szimmetrikus atomcsoport rezgéseire vonatkoznak). Felmerül a kérdés: - Érvényesek lehetnek-e az Al-oxidokra talált korrelációk a kaolinit interkalációs komplexeire is? És mi itt a szerző saját megállapítása? - A 49. oldal utolsó mondata nem egyértelmű: a szerző erősíti meg a Vágvölgyi-féle cikk [120] következtetéseit (amelyben ő is társszerző), vagy éppen fordítva: az idézett cikk erősíti meg az ő következtetéseit?

11. A molekulamechanikai számítások potenciálisan sokat emelnek a munka színvonalán, de nem világos, hogy itt csak mások (publikált) számítási eredményeinek reprodukálása, vagy azok továbbfejlesztése, újabb eredmények elérése volt-e a cél. Tisztázni kellene, hogy milyen konkrét segítséget (együtműködést) használt fel a jelölt a munkának ebben a részében. Feltételezhető, hogy (korábbi ilyen irányú gyakorlat híján) nem egyedül végezte a számításokat, de egyes szám első személyben adja azokat elő. – A sok részből álló 42-44. ábrák egyes esetekben szép alátámasztását adják egyes feltételezett szerkezeti modelleknek, de az illusztrációk keverednek mások által közölt ábrarészletekkel is. Megint csak hiányolom a saját eredmények világos elválasztását, a munkamegosztás ismertetését. – Általános megjegyzésem ehhez az alfejezethez: A molekulamechanikai modellezési vonalat érdemes lett volna továbbvinni és elérni, hogy a disszertáció védeése előtt ebből is szülessen a jelöltnek publikációja. Van erre esély?
12. Örömmel olvastam az emissziós IR spektroszkópia egy szép alkalmazásáról a 3.2. fejezetben. Ritkán találkozok az ember olyan mintasorozattal, amely ennyire ideálisan alkalmas ennek a valóban ritka mérési technikának az alkalmazására, mint a titánlemez hordozón kialakított, elektrokatalitikus tulajdonságú, filmszerű bevonatok. Az etanolos oldatból preparált ónkloridos bevonatról pl. egyformán jó minőségű, eléggé sávgazdag IR emissziós és DR spektrumokat is sikerült felvenni (56-57. ábra), melyek között azonban számos apró különbség látszik. A spektrumok összehasonlítása, az észlelt sávok interpretálása viszont igen elnagyolt: a 85. oldalon olvasható diszkusszió csak a fém-karbonil sávjára koncentrál, a többiekre nézve kevés konkrét információval szolgál. Itt nagyon hiányolok egy komoly összefoglaló táblázatot amely tartalmazná a mintákban előforduló fémoxidok jellemző spektrumsávjait (IRES, DR, Raman), továbbá a felületi, vagy zárványként azonosítható speciesek spektrális adatait és asszignációit.
13. A 91. oldalon található 8. táblázat nem tölti be ezt a szerepet, mert csak egyfajta mintára vonatkozik, továbbá szintén tartalmaz néhány helytelen és nehezen értelmezhető rezgésmód-jelölést (pl. $\nu_{C_s=O}$, $\nu_{C_{as}=O}$) és kérdéses szerkezeti elemet („híd-típusú bidentát szerves species”). Nem tartom szerencsésnek a “Me” használatát “M” helyett a fém jelölésére, mert félreértést okozhat (Me a szerves kémiában metil-csoportot jelöl). Ugyanakkor a táblázat fejlécében szereplő hivatkozás arra utal, hogy a tabulált sávasszignációk itt is irodalmi forrásokból származnak.
14. Jó volna a munkának ebben a részében is tisztázni, hogy mi volt a jelölt által végzett IR emissziós spektroszkópiai vizsgálatokból származó saját hozzájárulás a felületi speciesek, ill. különféle fémek oxidjainak azonosításában. Lehet-e a rezgési spektrumok alapján biztonsággal azonosítani, vagy meg lehet-e különböztetni a különféle fémek karboniljait, vagy oxidjait a vegyesoxid rétegek spektrumaiban?

A fenti kérdésekre, felvetésekre kíváncsian várom a jelölt válaszait, amelyek sokban korrigálhatják a dolgozat említett hiányosságait.

Mint a fentiekből látható, a doktori mű egészéről vegyes benyomásom alakult ki. Elismerem a jelölt rátermettségét és érettségét az MTA doktori fokozat megszerzésére; ugyancsak elismerem a két tárgyalt tématerületen a jelölt és munkatársai magas színvonalú analitikusi munkáját és kiváló publikációs teljesítményét, amely jelentősen hozzájárult a tudományterület előrehaladásához. Ugyanakkor úgy találtam, hogy a disszertáció benyújtása a jelenlegi állapotában kissé elszórt volt. A benyújtott anyag egyes részei több vonatkozásban is átdolgozásra és csiszolásra szorulnak. Úgy vélem, a sikeres védést szem előtt tartva a jelölt érdekében állna, hogy a részletes kritikai megjegyzéseimet megfontolva mérlegelje a mű visszavonását és átdolgozás utáni, későbbi benyújtását.

Mindazonáltal úgy ítélem meg, hogy itt *határesettel van dolgunk*, ezért nem kívánom egyszemélyileg megakadályozni a doktori cselekmény lefolytatását.

A fentiek értelmében Horváth Erzsébet értekezését bizonyos javításokkal alkalmasnak találom arra, hogy alapját képezze az MTA doktora (a kémiai tudományok doktora) tudományos fokozat odaítélésének. Tudományos eredményei alapján a nyilvános védés kitézését és a doktori cím megadására szóló kérelme elfogadását javasolom.

Budapest, 2011. június 31.



Keresztury Gábor, D.Sc.
ny. tud. tanácsadó

1. Melléklet. A disszertációban talált hibák, hiányosságok felsorolása

Oldal	Sor	Leírás
2		Tartalomjegyzék: a 7 utolsó alcím lapszámozása téves.
5, 28		A diffúzreflexiós IR spektroszkópia rövidítése DRIFTS, nem DRIFT.
6	21	A hidrogénhidak nem a 2., hanem a 3. ábrán láthatók.
6	(ábra)	“Pontcsoport: P1” helyett: Tércsoport: $PI \equiv C_1^1$
8	1	A c-tengely iránya nem pontosan merőleges a TO-rétegekre ($\beta = 104.5^\circ$). A merőleges irányt c^* -gal jelölik.
11	6-12	Farmer idézett cikke [7] nem tartalmazza ezeket az adatokat, csak az OH vegyértékrezgésekkel foglalkozik. Ráadásul itt több hozzárendelés is hibás (c, d, f).
11	10	“OH deformáció (<i>merőleges hajlítás, out-of-plane</i>) $940-900\text{ cm}^{-1}$ ” - Tévedés! Ez nem lehet síkra merőleges deformáció, mert az jóval alacsonyabb frekvenciáknál van. Ráadásul Farmer könyve [<i>The Infrared Spectra of Minerals</i>] sem ezt mondja (l. a 341. old. alján): “The in-plane bending vibrations of surface hydroxyls groups in the kaolinite minerals lie at 936 cm^{-1} and that of inner hydroxyl at 915 cm^{-1} .”
11	11	“OH deformáció (torzió), translációs rezgés, $800-750\text{ cm}^{-1}$ ” - Itt is keverednek a fogalmak, önellentmondás van: az OH síkra merőleges deformációt lehet torciónak is nevezni, de az <i>nem</i> translációs rezgés!
20	14-17	“Bár az elektrokatalitikus tulajdonságok nem mindig korrelálnak a felület nagyságával, a porozitás ismerete fontos adat, mivel a nagyobb felület rendszerint nagyobb katalitikus aktivitást eredményez.” – Nem ellentmondásos ez az állítás?
28	3-5	Nincs megadva, hogy milyen mintakezelési technikát alkalmazott és milyen háttérhez viszonyítva készültek a DRIFTS mérések.
28	17	A mikroszkóp márkája helyesen nem “Olympos”, hanem Olympus.
28	24	Ezek nem energetikai “számolások”, hanem számítások.
31	14. ábra	Az “A” szerkezetben vízmolekula (H_2O) helyett O_2H szerepel, ami nem képezhetne ilyen H-hidakat.
42	25. ábra aláírása	Az ábra aláírásában a (d) jelű DTG-görbéhez kétféle mechanokémiai aktiválási időtartam van megadva. Melyik a helyes adat?
47	30. ábra aláírása	Mit jelent a görbefelbontásokat jellemző “ $R^2 < 0.998$ ”? Itt nem lehetett elérni a 28. oldalon jelzett “legalább $R^2 = 0.998$ ” regressziós értéket?
51	-(2-3) (lentről)	Helytelen rezgéstípus megnevezések. Ezek a felületi, ill. belső Al-O-H csoportok síkbeli deformációs (hajlítási) rezgései. (A “libráció” rotációs jellegű rácsrezgést jelent; a hidroxil-ionoknak lehetne ilyen rezgésük, sokkal lejjebb.)
52	6, 12	“amidI” és “amidII” helyes írásmódja: “amid-I” és “amid-II”.
58	36. ábra	Nem kedvező, hogy nem azonos a frekvenciatartomány és a skálaszéthúzás az egymás alatti spektrumrészletekben. – Betűjelekkel azonosítani lehetett volna a spektrumokat és a táblázat hozzájuk tartozó oszlopait. (+ l. a következőt)
59	2-3 és a 37. ábrán	Helytelen rezgésalak-jelölések: ν_sCH és $\nu_{as}CH$ helyett ν_sCH_3 és $\nu_{as}CH_3$ lenne jó; ν_sC-S és $\nu_{as}C-S$ helyett ν_sSC_2 és $\nu_{as}SC_2$ kellene.
65	41. ábra	A DRIFT spektrum fittelése nem elég jó – több sávkomponens kellene.
71	43. ábra	A felső középső rész Rutkai [132] cikkének 4. ábrájával azonos, ami nincs jelezve.
78	10-11	A 3.2.1 cím és alatta az alcím is nyelviileg helytelen. Jobb lenne így: “Alkoholos oldatokból preparált vegyesoxid bevonatok képződésének vizsgálata”; “Izopropanolos oldatból preparált Ta_2O_5 vegyesoxid bevonat ...”
82	52. ábra	Az ábrafelirat tipikus <i>emissziós</i> IR spektrumról beszél, de ennek ellentmond az intenzitástengely felirata: “Kubelka-Munk egység”, ami csak diffúzreflexiós spektrumhoz tartozhat. Javítandó a tengelyfelirat, de valami baj van a tengelyen levő számokkal is.

91	8. tábl.	Helytelen és nehezen értelmezhető rezgésmód-jelölések (pl. $\nu_{C_s}=O$, $\nu_{C_{as}}=O$); kérdéses/meghatározatlan szerkezeti elemek (két helyre is kötődő metil-csoport, „híd-típusú bidentát szerves species”)
92	7 15	Hibás utalás a 83. oldalra; erről a 82. oldalon ír. Hivatkozás egy nem publikált saját eredményre, miközben a publikált saját cikkekre nem hivatkozik. Nem ellentmondásos?
98	15-18	A befejező mondat értelemzavaros: a mondatvégi állítmány nem illik bele (“lehetséges” helyett pl. “jellemezhető” lenne a jó szó).
109	Az oldal közepe	Hiba a saját közlemények listájának sorszámozásában: a számozás 36 után 58-cal folytatódik.
114	9-11	“DRIFT cella, “praying monk” optikai elrendezés” - helyesebben: DRIFTS cella, “Praying Mantis™” optikai elrendezés (az imádkozó sáska első lábainak alakjára emlékeztető tükörelrendezés)
115	4	“pontcsoport” helyett “tércsoport” a helyes kifejezés; ide kívánkozik még a Cc tércsoport Schoenflies-jelölése is: $Cc \equiv C_s^4$