ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Александра Леонидовича Талиса** «Структурные представления некристаллографических симметрийных конструкций в металлах, тетракоординированных соединениях и спиральных биополимерах», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 — кристаллография, физика кристаллов.

Диссертационная работа Александра Леонидовича Талиса представляет собой законченный фундаментальный труд, посвященный отображению некристаллографической симметрии металлов, алмазоподобных структур, газогидратов и спиральных биополимеров. Развиваемый автором подход находится на самом передовом направлении исследований симметрии и ее приложений, он не имеет аналогов ни в нашей стране, ни за рубежом.

Кластеры кристалла помимо федоровских преобразований могут быть связаны и нефедоровскими, поэтому важнейшей проблемой физики конденсированного состояния является отсутствие единого симметрийно-структурного описания строения кристаллических и некристаллических фаз и их превращений на кластерном уровне. Без такого описания затруднено установление соответствия между строением конденсированных фаз и их физическими, химическими и механическими свойствами. Минимальная часть 3-х-мерного евклидова пространства $E^3$ – это тетраэдр (любой полиэдр может быть разбит на тетраэдры), поэтому построение такого аппарата необходимо в первую очередь для тетраэдрических и тетракоординированных структур. Таким образом, диссертация А.Л. Талиса направлена на решение фундаментальной научной проблемы – построение аппарата, позволяющего отображать некристаллографическую симметрию упорядоченных (не только кристаллических) тетраэдрических и тетракоординированных структур.

Выявление некристаллографической симметрии традиционно реализуется переходом к n-мерному евклидову пространству $E^n$, $n > 3$ с последующими проекциями в $E^3$. Помимо широко известных работ по квазикристаллам **с осями 5, 8, 10, 12 порядка**, могут быть использованы и пропущенные **3-мерные конструкции, определяемые осью 7 порядка.** Эти положения применимы в первую очередь для широкого класса упорядоченных структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров. В диссертации они используются как база для расширения классической геометрической кристаллографии до аппарата, позволяющего адекватно отображать симметрию упорядоченных структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров (в общем случае, цепями m-вершинных, $4 \leq m \leq 10$, объединений правильных тетраэдров).

Если для кристаллов нефедоровская симметрия является лишь дополнением к федоровской, то для некристаллических биополимеров (например, α – спирали, рассматриваемой в главе 7 диссертации) выявление симметрийных закономерностей строения является более чем **актуальным.** Помимо решения фундаментальной научной проблемы - построения симметрийного аппарата, **данная работа несомненно актуальна** и для целенаправленного поиска структур новых материалов (с возможными необычными свойствами), которые могут быть априори предсказаны в рамках развиваемого диссертантом

подхода. В самое последнее время проблемы Арктики и климата вывели в актуальные исследования строения и свойств газогидратов.

**Научная новизна работы** определяется тем, что в ней впервые:

- развивается подход, который позволяет адекватно отображать некристаллографическую симметрию широкого класса тетраэдрических и тетракоординированных структур;
- определена универсальная структурная единица (названная диссертантом тетраблоком) для тетраэдрических и тетракоординированных структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров;
- рассмотрены спирали из тетраблоков и продемонстрировано, что параметры одной из этих спиралей с точностью до нескольких процентов соответствуют параметрам α-спирали (полипептидной цепи белков);
- построена система m-вершинных, $4 \leq m \leq 10$, порождающих кластеров тетраэдрических структур (плотноупакованных металлов) и система порождающих кластеров тетракоординированных структур;
- разработан аппарат для отображения симметрии упорядоченных алмазоподобных структур (дислокаций, межзеренных границ, алмазоподобных пленок), аппроксимируемых объединением спиралей, которые генерируются порождающими кластерами;
- определены симметрийные закономерности строения широкого класса линейных (био)полимеров.

**Практическая значимость** работы состоит в том, что для исследуемой структуры можно определить идеальную структуру (прототип), являющуюся реализацией некой математической конструкции. Например, для кристалла β-Mn, собираемого из тетраэдрических спиралей, таким прототипом является тетраэдрическая спираль из 4-мерного аналога икосаэдра. Наличие такого прототипа (особенно с учетом его некристаллографической симметрии) позволяет существенно расширить представление о закономерностях строения исследуемой структуры.

Диссертация А. Л. Талиса включает Введение, Литературный обзор (первая глава), Основные результаты (6 глав), Выводы, Список литературы (из 304 наименований), всего 338 страниц. В конце каждой главы автор суммирует полученные им результаты и указывает работы, в которых они были опубликованы. Подобное представление результатов является оптимальным.

Как известно, федоровские группы однозначно определяются из чисто математических соображений, и были выведены до их связи с существованием атомов. Разбиение же кристалла на строительные блоки (структурные единицы, модули) в традиционной кристаллографии – неоднозначно. Оно определяется с учетом физического взаимодействия атомов и/или компьютерного расчета. Диссертант указывает, что для части структур (например, силикатов) определен “математический строительный блок” – тетраэдр. **Во 2-ой главе** диссертации показано, что тетраэдр определяется комбинаторной конструкцией 2-(4,3,2)-схемы, которая задает разбиение множества 4-х чисел (вершин тетраэдра) 1234 на 4 тройки чисел (грани): 123, 134, 124, 234; при котором любая пара чисел (ребро) принадлежит только 2-м тройкам (граням). **Тетраэдр соответствует первому члену 2-(4,3,2)** в особой последовательности схем 2-(4,3,2), 2-(7,4,2), 2-(11,5,2)....Схема 2-(7,3,1), комплементарная к **следующему за тетраэдром члену 2-(7,4,2)**

**этой последовательности**, определяет разбиение 7 чисел на 7 троек. Это разбиение может быть представлено в форме таблицы инцидентности 7x7, в которой столбцы из 3 точек называются "точками", а строки из 3 точек – "прямыми". Инцидентность точки $P_i$ и прямой $l_j$ определяется заполнением клетки ij в этой таблице, пустая клетка означает отсутствие инцидентности. Группой симметрии этой таблицы является некристаллографическая группа, содержащая **циклическую подгруппу 7-го порядка.**

Если знак инцидентности трактовать как принадлежность вершины $P_i$ ребру $l_j$, то таблица инцидентности PG(2,2), из которой отброшена определенная тройка знаков инцидентности, задает граф 7-вершинного объединения по граням 4-х правильных тетраэдров. Данное объединение тетраэдров было названо диссертантом **тетраблоком.** Существуют энантиоморфные (левый и правый) линейные варианты тетраблока, которые взаимно трансформируются друг в друга через неэнантиоморфный (плоский) вариант тетраблока при сохранении 7 вершин, 15 ребер и 10 треугольных граней во всех вариантах. Если линейный тетраблок обладает центром - общей вершиной 4-х тетраэдров, то плоский тетраблок – это 4 правильных тетраэдра вокруг общего ребра, его вершины образуют пентагональную бипирамиду.

В традиционной кристаллографии выделению строительного блока должно обязательно предшествовать построение (n-мерного) кристалла (полиэдра), в качестве части которого этот блок (неоднозначно) выделяется. **Принципиально новым является использование диссертантом конструкций конечных проективных геометрий и конфигураций, которые сразу определяют порождающие кластеры ("математические" строительные блоки). Симметрия таких порождающих кластеров может быть и нефедоровской.** Таблицами инцидентности таких **проективных** конструкций являются таблицы n x n; диссертантом показано, что для решения этой задачи необходимо использовать таблицы n x n, **лишь с n=7,8,9,10,** причем для **тетраэдрических и тетракоординированных структур** в строках и столбцах таблицы должно быть не более 4-х знаков инцидентности.

Одним из основных результатов, полученных диссертантом, является доказательство того, что "по структурным последствиям" в качестве порождающего кластера **за тетраэдром следует тетраблок.** Очевидно, что при объединении двух тетраблоков одинаковой хиральности по торцевым треугольным граням возможно возникновение 3-х вариантов спиралей, различающихся углами поворота ($\varphi$=0°, 120°, 240°) каждого последующего тетраблока относительно предыдущего и углами θ винтовых осей. При $\varphi$=0° воспроизводится спираль Бердийка–Коксетера - плотнейшая линейная упаковка тетраэдров с иррациональным значением угла θ=131.81°, аппроксимантом которого является угол вращения $132^0=360^0\cdot 11/30$ оси 30/11. При $\varphi$=120° спиральная упаковка допустимо деформированных тетраблоков обладает осью 40/11 ($\theta = 99^0$), при $\varphi$=240° тетраблоки образуют спираль с осью 10/3 (θ=108°).

Значимость введения тетраблока проявляется при определении диссертантом спирали с винтовой осью 40/11 из линейных тетраблоков как математической модели ($\alpha_0$-спирали) для α-спирали, задающей (с точностью до 2%) ее экспериментально установленные структурные параметры. Параметры $\alpha_0$–спирали и экспериментальные параметры α–спирали, соответственно: отношение шага спирали к радиусу 2.4 и 2.35; шаговый угол $20.9^0$ и $20.5^0$; расстояние $C_\alpha$–$C_\alpha$ 3.81 Å и 3.80 Å; радиусы 2.3 Å и 2.3 Å. Хотя Л. Полингом для α-спирали была определена ось 18/5 (вращение на $100^0$), эталонным для α-спирали по экспериментальным и расчетным данным является соотношения 3.63(63) остатка/виток.

Ось 40/11 (вращение на $99^0$) как раз и обеспечивает это соотношение: 40/11=3.63(63). Было отмечено, что "…спустя почти пятьдесят лет после статьи Полинга об α-спирали, мы все еще не знаем, почему α-спираль является почти универсальной в качестве спиральной структуры в белках" (Sadoc J. F., Rivier N. *Eur. Phys. J.* **1999**, B12, 309-318). Определение диссертантом $\alpha_0$–спирали из тетраблоков объясняет эту универсальность. Спираль с винтовой осью 40/11 из линейных тетраблоков является и спиралью из плоских тетраблоков. При размещении атомов $C_\alpha$, C', N, O и H в выделенных по симметрии позициях экваториальной плоскости плоского тетраблока достигается хорошее соответствие с экспериментальными данными о строении пептидной плоскости α–спирали.

В **третьей** главе диссертантом определена система порождающих кластеров тетраэдрических структур (ПКТ), упорядоченные структуры из ПКТ и их симметрийно-возможные трансформации. ПКТ определяется как объединение тетраэдров по граням. Количество вершин n в ПКТ может быть от 4-х до 10-ти, Полиэдры пустоты Бернала также являются ПКТ, имеют число вершин, не больше 10.

Диссертантом показано, что если в спирали из тетраблоков ($\varphi$=120°) в каждом тетраблоке перебросить диагональ в "ромбе" из двух соседних треугольных граней, то тетраблок трансформируется в одношапочный октаэдр (октаэдр с тетраэдром, стоящим на грани), а вся спираль трансформируется в спираль Белова с винтовой осью $4_1$, в которой октаэдры граничат по ребрам. Квадратная решетка из непересекающихся спиралей Белова охватывает все вершины гранецентрированной кубической решетки (ГЦК), тем самым одна из структурных основ кристаллохимии - плотнейшая кубическая упаковка оказывается связанной со спиралью из тетраблоков. В кристалохимии известно, что плотность кубического кристалла β-Mn близка к плотности ГЦК. В диссертации это объясняется тем, что кристалл β-Mn сводится к квадратной решетке двойных спиралей из тетраблоков ($\varphi$=120°). Любопытно, что все вершины β-Mn принадлежат также и тройной спирали из тетраблоков, но объединенных по вершинам.

В **четвертой** главе описана система порождающих кластеров (ПК) упорядоченных алмазоподобных структур, в которой каждый ПК определяется объединением "белого" ПКТ строки и "черного" ПКТ столбца из системы ПКТ. Если в ПК ближайшими друг к другу являются и вершины одного ПКТ, то граф такого ПК может содержать пента-, гекса-, гептациклы и "висячие" вершины.

Рассмотренная ранее та же 7x7 таблица инцидентности PG(2,2), из которой по определенному закону отброшены 3 знака инцидентности, определяет граф 14–вершинного порождающего кластера алмаза, совпадающего с **углеродным остовом молекулы диамантана**, при трактовке: столбца таблицы как белой вершины, строки как черной вершины, а знака инцидентности в таблице как ребра между белой и черной вершинами. В традиционной кристаллографии сначала необходимо построить бесконечную структуру алмаза, затем из возможных в ней гексацикла – кресла, адамантана, диамантана, тетраэдра из адамантанов и т.п. из неких соображений выбрать диамантан. Данный пример, особенно наглядно показывает преимущество развиваемого диссертантом подхода – **граф кластера напрямую и однозначно определяется математической конструкцией.**

Порождающий 14–вершинный кластер алмаза имеет 18 ребер, 6 граней -гексациклов и образован объединением черного и белого одношапочных октаэдров. В работе рассмотрены и 2 варианта объединения черного и белого тетраблоков, приводящих, соответственно, к 14–вершинному фрагменту канала только из гексациклов и к составному

тетраблоку без гексациклов - 14-вершинному фрагменту углеводородно-подобной цепи с висячими (водородными) вершинами. Известно, что основу биомембран составляют углеводородные цепи, при этом комбинации количества атомов углерода в цепи, количества двойных связей и их местоположений образуют огромное количество теоретически возможных вариантов строения цепи. Однако в мембране реализуется весьма небольшое число вариантов. Диссертантом показано, что это может быть объяснено лишь требованием сборки цепей (по вершинам и /или ребрам) **из определенного числа** составных тетраблоков.

**Пятая** глава посвящена вопросам сборки стержней, генерируемых порождающими кластерами, в упорядоченные алмазоподобные структуры. Рассмотрены: структура алмаза и ее однозначное отображение в решетку декорированных полигонов; упорядоченные алмазоподобные структуры (в том числе кристаллы с линейными дефектами, межзеренными границами и т.п.), определяемые разбиениями плоскости на декорированные полигоны; группы цветной симметрии разбиений плоскости на декорированные полигоны; отображения упорядоченных алмазоподобных структур в разбиения двумерных поверхностей на декорированные полигоны. Особый интерес вызывает детерминированная некристаллическая алмазоподобная спиральная структура с осями 30/11.

В **шестой** главе предложена трехуровневая (полиэдры-полости, стержни, объединения стержней) модель строения тетракоординированной структуры газогидрата, **строение которых стало весьма актуально в настоящее время.** Полиэдры – полости газогидратов и симметрийно возможные фазовые переходы определены как реализации конструкций алгебраической геометрии. Рассмотрены упорядоченные структуры клатратов (газогидратов) как объединения геликоидов с нецелочисленными винтовыми осями, построена модель фазового перехода газогидрат I – лед.

В **седьмой** главе изучены закономерности строения ряда спиральных биополимеров, в том числе рассмотренная выше α-спираль.

Содержание диссертации изложено в логически последовательной форме. Стиль изложения четкий, ясный; несмотря на большой объем, в работе присутствуют незначительные опечатки, она написана хорошим профессиональным языком. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Несмотря на многочисленные достоинства работы при прочтении диссертации возникают **вопросы и замечания:**

В литобзоре возможно было показать отличие предлагаемого подхода к проблеме выделения строительных блоков от широко известного подхода в программе TOPOS Блатова.

С.100 β-Mn- оба Mn все же в одинаковом зарядовом состоянии, но это две правильные системы точек и 12d магнитные, так что это спиновое состояние?

С.131. Рис.3.14 -почему $SiS_2$ ГЦК – хотелось бы дать пояснение в данном случае

С.220. Рис 5.12 - отображение в $E^2$, мозаика. Обычно говорится, что есть группа P4bm, и в ней есть ряд правильных систем точек – орбит, а не одна «орбита федоровский группы». Что значит /m? Ось 4 выполняется только по вершинам, без цвета, поэтому неясно обозначение ячейки на рис. а, справедлива лишь плоскость g на рис.б.

Приведенные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации, ее фундаментальности и научной значимости.

Работа Талиса А.Л. создавалась не менее 27-ми лет, учитывая первую публикацию по теме. Для нее характерна широта и высокий научный уровень. Она прошла многократную апробацию: 56 статей в журналах из перечня ВАК РФ, 7 глав в монографиях, и более 50 докладов на российских и международных конференциях, была поддержана грантами отделения химии и наук о материалах РАН, президиума РАН, РФФИ. Автореферат диссертации и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание работы. Содержание автореферата Талиса А.Л. «Структурные представления некристаллографических симметрийных конструкций в металлах, тетракоординированных соединениях и спиральных биополимерах» полностью соответствует содержанию диссертационной работы. Основные материалы диссертации, аргументация защищаемых положений и выводы в полной мере отражены в автореферате.

Диссертационная работа Талиса А.Л. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, вносящую заметный вклад в симметрийные основы геометрической кристаллографии. Работа выполнена автором самостоятельно на актуальную тему, полученные результаты отличаются научной новизной и практической ценностью, достоверностью и фундаментальностью.

По новизне и актуальности полученных результатов, научной и практической значимости диссертация отвечает всем требованиям ВАК РФ и Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020) ”О порядке присуждения ученых степеней“ (вместе с ”Положением о присуждении ученых степеней”), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Александр Леонидович Талис, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 — кристаллография, физика кристаллов.

Белоконева Елена Леонидовна
Доктор химических наук
Ученое звание: профессор
Должность: профессор
Организация: кафедра кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова».
Почтовый адрес: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, МГУ, Геологический факультет, кафедра кристаллографии и кристаллохимии.
Телефон: 8-495-939-49-26
E-mail: elbel@geol.msu.ru

Согласна на обработку персональных данных

Е.Л. Белоконева

01.03.2021

Подпись д.х.н., профессора Е.Л. Белоконевой удостоверяю

Декан геологического факультета МГУ

Академик Д.Ю.Пущаровский