ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Талиса Александра Леонидовича «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

Вся история развития кристаллографии является тесным переплетением и взаимным обогащением математических и физических идей. В первом томе монографии “Современная кристаллография” (под редакцией академика Б.К.Вайнштейна) отмечено: “Есть геометрический эквивалент физического требования минимума энергии системы: система должна быть однородной и симметричной”. Но по умолчанию первичной в классической кристаллической структуре считается бесконечная решетка примитивных ячеек, что ограничивает возможности для построения физических теорий явлений в кристаллах. Поскольку нет адекватного отображения симметрии разбитой на кластеры структуры, то нет, в частности, и адекватного физического описания ее возможных превращений в другие структуры. Кроме того, кристалл может обладать нефедоровской симметрией, проявляющейся, например, в модулированных кристаллах, квазикристаллах и т.п. Указанное фундаментальное ограничение опирающейся на федоровские группы традиционной кристаллографии приводит к необходимости расширения ее симметрийного базиса. Рассматриваемая диссертационная работа А.Л. Талиса как раз и посвящена детальному исследованию различных возможностей расширения симметрийного базиса кристаллографии для металлов, тетракоординированных соединений и спиральных биополимеров.

Для определения некристаллографической симметрии квазикристаллов с “запрещенными” осями 5-го, 8-го, 10-го, 12-го порядков обычно используются n-мерные трансляционные решетки евклидова пространства E^n, $n > 3$, из которых осуществляется проецирование в физическое пространство E^3. Помимо этого широко распространенного подхода, для определения упорядоченных структур в E^3 гораздо реже используется аппарат регулярных разбиений трехмерных неевклидовых пространств S^3 и H^3 (Римана и Лобачевского). Тетраэдр – это симплекс E^3, поэтому наиболее значимым для структурных приложений является разбиение трехмерной сферы S^3 (погруженной в 4-мерное евклидово пространство E^4 и имеющей с E^3 лишь одну общую точку) на 600 правильных тетраэдров, которые образуют 4-мерный аналог икосаэдра – политоп {3,3,5}. Считается, что применение данного подхода должно быть эффективным для отображения нефедоровской симметрии упорядоченных (не только кристаллических) структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров. Таким образом, решаемая в диссертации задача разработки аппарата, позволяющего адекватно отображать симметрию упорядоченных тетраэдрических и

тетракоординированных структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров, является весьма актуальной. Построение такого аппарата, способного отображать симметрию упорядоченных фаз и на кластерном уровне, весьма актуально и для материаловедения, в котором целенаправленная сборка кластеров с некристаллографической симметрией может обеспечить требуемые свойства материала.

Научная новизна работы определяется тем, что в ней:

Впервые для априорного определения кластеров, способных генерировать упорядоченные структуры, использованы конструкции конечной проективной геометрии.

Впервые построена система m-вершинных, $4 \leq m \leq 10$, порождающих кластеров тетраэдрических структур (плотноупакованных металлов) и система порождающих кластеров тетракоординированных (алмазоподобных) структур.

Впервые разработан аппарат для отображения симметрии: дислокаций, межзеренных границ, алмазоподобных пленок и т.п. как объединений спиралей, генерируемых порождающими кластерами алмазоподобных структур.

Впервые определены симметрийные основы широкого класса линейных (био)полимеров. В частности, показано, что параметры одной из “тетраблоковых” спиралей (отношение шага к радиусу, шаговый угол и др.) с точностью до нескольких процентов отвечают параметрам α-спирали (полипептидной цепи белков).

Практическая значимость работы состоит в том, что для исследуемой структуры, появляется возможность априорного определения прототипа – некой идеальной структуры, которая является реализацией определенной математической конструкции. Такой прототип позволяет более полно интерпретировать уже полученные экспериментальные данные, указывать на гипотетически возможные варианты структуры и априори определять симметрийно возможные для данной структуры фазовые переходы. Достоверность полученных в диссертации результатов обеспечивается применением надёжных математических доказательств и сравнением с имеющимися экспериментальными данными.

Диссертация А. Л. Талиса включает введение, литературный обзор (первая глава), основные результаты (в 6 главах), выводы, список литературы (из 304 наименований). В конце каждой главы автор суммирует полученные им результаты и указывает работы, в которых они были опубликованы.

С физической точки зрения кристалл удобно разбить на строительные блоки (структурные единицы, модули и т.п.). Это разбиение в традиционной кристаллографии неоднозначно, т.к. определяется с учетом физического взаимодействия атомов и/или компьютерного расчета. Существует ли хотя бы для части структур однозначно

определяемый универсальный (т.е. не зависящий от существования атомов) строительный блок? Диссертант указывает, что тетраэдр, который является симплексом E^3, является таким универсальным строительным блоком для силикатов. Во 2-й главе диссертации показано, что следующим за тетраэдром таким универсальным строительным блоком является 7-вершинное объединение по граням четырёх правильных тетраэдров. Данное объединение тетраэдров было названо диссертантом тетраблоком. Существуют энантиоморфные (левый и правый) линейные варианты тетраблока, которые взаимно трансформируются друг в друга через плоский вариант тетраблока при сохранении 7 вершин, 15 ребер и 10 треугольных граней во всех вариантах. Если линейный тетраблок обладает центром – общей вершиной четырёх тетраэдров, то плоский тетраблок – это 4 правильных тетраэдра вокруг общего ребра, его вершины образуют пентагональную бипирамиду. Очевидно, что при объединении двух тетраблоков одинаковой хиральности по торцевым треугольным граням возможно возникновение трёх вариантов спиралей, различающихся углами поворота ($\varphi = 0°$, 120°, 240°) каждого последующего тетраблока относительно предыдущего и углами θ винтовых осей.

Тетраблок – это 4 тетраэдра из политопа {3,3,5}, поэтому при $\varphi = 0$ тетраблок генерирует спираль Бердийка–Коксетера (тетраспираль) - плотнейшую линейную упаковку тетраэдров с иррациональным значением угла $\theta = 131.81°$, аппроксимантом которого является угол вращения $132° = 360° \cdot 11/30$ винтовой оси 30/11 из политопа {3,3,5}. В политопе тетраспираль содержит 30 вершин и замкнута в тор, разбитый на 30 правильных тетраэдров. При сборке в политопе тетраблоков по закону $\varphi = 120°$ образуется 60-вершинная спираль с осью 15/4 (вращение на 96°), которая состоит из 15 тетраблоков, обвивает замкнутую в тор тетраспираль и содержит все ее 30 вершин. Известно, что 120 вершин политопа {3,3,5} разбиваются на 4 серии A, B, C, D по 30 вершин в каждой, которые при проецировании на плоскость попадают на 4 концентрические окружности радиусов: a> b> c> d. При этом тетраспирали образуют лишь вершины типа A и D. В диссертации впервые показано, что вершины спирали 15/4 из тетраблоков охватывают все вершины тетраспирали D и по 15 вершин типа B и C. При этом все вершины тетраспирали A и по 15 оставшихся вершин типа B и C охватываются второй спиралью из 15 тетраблоков, связанной с исходной спиралью преобразованием 2-го порядка. Иными словами, все 120 вершин политопа {3,3,5} охватываются двумя конгруэнтными 60-вершинными спиралями из 15 тетраблоков, что еще раз доказывает фундаментальность введенной диссертантом конструкции тетраблока.

Кристаллы (конденсированные фазы) все же довольно жесткие системы, поэтому наиболее прямо эффект от введения тетраблока проявляется при определении диссертантом спирали из

линейных тетраблоков (φ =120°), которая после незначительной деформации тетраэдров становится спиралью с винтовой осью 40/11 (вращение на 99°). Далее, в седьмой главе, показано, что при определении этой спирали как прототипа для α-спирали, она задает (с точностью до 2%) экспериментально установленные структурные параметры.

В третьей главе диссертантом рассмотрены линейные подструктуры политопа {3,3,5}, позволяющие задать объединения тетраэдров по граням, граф каждого такого объединения определяется триангуляцией тора, задаваемой конструкцией проективной (комбинаторной) геометрии. Если в этом объединении тетраэдров перебросить диагональ в "ромбе" из двух соседних треугольных граней, то оно трансформируется в триангулированный полиэдр с тем же числом вершин, ребер и граней, т.е. при такой энергетически выгодной трансформации меняется лишь число ребер в вершинах. Таким образом, была определена система порождающих кластеров тетраэдрических структур (ПКТ), где ПКТ определяется как объединение по граням тетраэдров или триангулированный полиэдр, граф которого определяется триангуляцией тора, задаваемой конструкцией проективной (комбинаторной) геометрии. Количество вершин n в ПКТ может быть от четырёх до десяти, т.к. для каждого из таких кластеров существует n-вершинная конфигурация проективной геометрии n_3, которая задает определяющую его триангуляцию тора, а триангуляция тора с любым числом вершин может быть сведена к комбинации триангуляций тора с числом вершин, не превышающим 10. Если политоп {3,3,5} является охватывающей конструкцией для плотноупакованных металлических структур, то для алмазоподобных структур такой конструкцией является политоп 240 – алмазоподобное объединение "белого" и "черного" политопов {3,3,5}. В диссертации показано, что политоп {240} является охватывающей конструкцией не только для структур типа аморфного кремния, но и для биополимеров. Очевидно, что предлагаемый формализм позволяет получить и промежуточные варианты тетракоординированных структур.

В четвертой главе определена система порождающих кластеров (ПК) упорядоченных тетракоординированных 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. Графы N-вершинных ПК алмазоподобных структур и ПК углеводородно-подобных структур при $N = 2n$ определяются n-вершинными (под)конфигурациями конечной проективной геометрии, при $N \neq 2n$ – пересечениями таких (под)конфигураций. Рассмотрены варианты, которым соответствуют линейные объединения ПК либо без "висячих" вершин, либо без циклов. Таким составным из двух тетраблоков ПК без циклов является, в частности, 14-вершинный фрагмент углеводородно-

подобной цепи с висячими (водородными) вершинами. Углеводородные цепи составляют основу биомембран, 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 из определенного числа углеводородно-подобных составных тетраблоков. При этом сборка таких ПК по общей вершине определяет цепь без двойных связей, а сборка подобных ПК по ребрам определяет двойную связь.

Пятая глава посвящена вопросам сборки стержней, генерируемых порождающими кластерами, в упорядоченные алмазоподобные структуры. Показано, что объединению стержней из алмазоподобных ПК в упорядоченную алмазоподобную структуру соответствует разбиение плоскости на декорированные полигоны. Это разбиение сводится к регулярному разбиению плоскости на правильные треугольники, при этом из 6 углов при каждой вершине от 2-х до 4-х должны быть зачернены. Каждое такое разбиение отображается на себя одной из групп цветной симметрии, изоморфной группе P6mm. Таким образом, упорядоченные алмазоподобные структуры (кристаллы, кристаллы с линейными дефектами, межзеренными границами и т.п.) из стержней, генерируемых алмазоподобными ПК, определяются группами цветной симметрии изоморфными группе P6mm. Данный подход позволил диссертанту априори получить модель бесконечной суперспирали из конечных стержней, генерируемых алмазоподобными ПК с боковыми гексациклами и поперечными пента-, гекса- и гептациклами. Все вершины суперспирали принадлежат только двум каналам конечной длины, генерируемым 14-вершинными ПК алмаза и ПК канала из гексациклов в политопе {240}, иными словами данная модель – это объединение каналов из алмаза и политопа {240}. В разделе 5.6. диссертации указывается на возможность сборки такой алмазоподобной пленки из углеродных остовов молекул диамантана и дитвистана, совпадающих с такими ПК.

В шестой главе полиэдры – полости газогидратов и симметрийно возможные фазовые переходы определены как реализации конструкций алгебраической геометрии. Диссертант показал, что на симметрийном уровне для выхода молекулы газа из водяного полиэдра в нем достаточно разорвать определенный минимум связей. Им предложена трехуровневая (полиэдры-полости, стержни, объединения стержней) модель строения тетракоординированной структуры газогидрата. Рассмотрены упорядоченные структуры клатратов (газогидратов) как объединения геликоидов с нецелочисленными винтовыми осями, построена модель фазового перехода газогидрат I – лед.

Стиль изложения диссертации в основном четкий и ясный. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Однако у меня имеются следующие замечания:

1) Одним из основных достоинств работы является определение порождающих кластеров непосредственно из математических конструкций. Но предлагаемый диссертантом метод определяет только граф порождающего кластера. Возможно, что одному и тому же графу будут соответствовать несколько локальных минимумов по энергии, определяющих порождающие кластеры, которые могут трансформироваться друг в друга при фазовых переходах.

2) В качестве примера кристаллической реализации имеющейся в политопе {3,3,5} спирали из тетраблоков рассмотрен плотноупакованный кубический кристалл β-Mn. Известно, что существует фазовый переход β-Mn в α-Mn. Если развиваемый подход справедлив, то и в α-Mn с большой вероятностью должна проявиться связь с политопом {3,3,5}.

3) В системе ПКТ в качестве частных случаев присутствуют полиэдры Бернала. Полиэдры Бернала определяются из политопа {3,3,5} заменой пятерных шапочек в икосаэдре на четверные. Заменой в икосаэдре пятерных шапочек на шестерные выводятся полиэдры Франка-Каспера, из которых собираются плотноупакованные металлы. Согласно развиваемому диссертантом подходу, плотноупакованные металлы собираются из ПКТ. Существует ли связь ПКТ с полиэдрами Франка - Каспера?

Приведенные замечания носят скорее технический характер и не снижают общей высокой оценки диссертации, ее фундаментальности и научной значимости.

Диссертационная работа Талиса А.Л. создавалась более 20 лет, этим объясняется ее фундаментальность, подтверждаемая охватом столь значительного числа типов упорядоченных тетраэдрических и тетракоординированных структур. Данная работа прошла многократную апробацию: 56 статей в журналах из перечня ВАК РФ, 7 глав в монографиях (одна из которых дополнение в последнем издании широко известной монографии А.В. Шубников, В.А. Копцик. Симметрия в науке и искусстве. 2004. С. 419-488), и более 50 докладов на российских и международных конференциях. Опубликованные статьи в полной мере отражают содержание работы. Автореферат 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 существенный вклад в основы геометрической кристаллографии. А.Л. Талис стал уже вполне сложившимся ученым, диссертационная

работа актуальна, выполнена им самостоятельно, полученные результаты отличаются научной новизной и фундаментальностью, достоверностью и практической ценностью.

Считаю, что представленная работа по своей актуальности, фундаментальности, научной новизне и практической значимости 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.

Официальный оппонент:
Главный научный сотрудник отдела теоретических исследований
Института кристаллографии им. А.В. Шубникова
Федерального государственного учреждения
Федерального научно-исследовательского центра
«Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук
доктор физ.-мат. наук

Дмитриенко Владимир Евгеньевич

«03» марта 2021 г.

Согласен на обработку персональных данных.
119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59
+7 (499) 135-63-11
dmitrien@crys.ras.ru

Подпись В.Е. Дмитриенко удостоверяю.
Учёный секретарь ФНИЦ
"Кристаллография и фотоника" РАН, к.ф.-м.н.

Л.А. Дадинова