МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
Гагарина пр.,23, г.Нижний Новгород
ГСП-20, 603950
тел.: (831) 462-30-90, факс: (831) 462-30-85
e-mail:unn@unn.ru
01.03.2021 № 13-4/36
На № ____________ от ____________

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»,

доктор физико-математических наук
Иванченко Михаил Васильевич

____

«01» марта 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 А.Л. Талиса представляет собой фундаментальное исследование в области симметрийных основ кристаллографии, тему которого автор обозначает как “**обобщенная кристаллография тетраэдрических и тетракоординированных структур**”.

Кристаллической структуре соответствует разбиение на многогранники (полиэдры) 3-мерного евклидова пространства E^3, но симметрию этого разбиения соответствующая федоровская группа, в общем случае, отображает лишь частично. Неслучайно важнейшее в кристаллографии понятие структурного типа до сих пор не имеет строгого определения, а характеризуется набором атрибутов (федоровская группа, позиции Вайкова, параметры элементарной ячейки, химическая формула). Федоровские группы – наборы матриц, не зависящие от существования атомов, представляют собой лишь одно из структурных приложений алгебраической геометрии, поэтому естественно обратиться и к другим. Минимальная часть E^3 – это тетраэдр (симплекс E^3); широкий класс упорядоченных структур можно свести к комбинации структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров. Отображение риманова пространства на соприкасающееся евклидово сохраняет (с точностью до бесконечно малых второго порядка) все расстояния, измеренные в соседстве с заданной кривой, поэтому, если подструктура упорядоченной (кристаллической или некристаллической) структуры в E^3 является линейной, то расположение атомов в ней может определяться симметриями неевклидовых математических конструкций. Таким образом, возможно снятие основных ограничений классической кристаллографии посредством перехода к n-мерному евклидову пространству E^n, $n > 3$, неевклидовым геометриям, конструкциям комбинаторной (в частности, конечной проективной) и алгебраической геометрии. Помимо широко известных работ по квазикристаллам с осями (циклическими группами) n-го порядка, n=5, 8, 10, 12, наиболее “структурными” примерами таких работ можно считать работы, использующие аппарат регулярных разбиений трехмерных пространств S^3 и H^3 Римана и Лобачевского, теории расслоенных пространств, решеток корней и т.п. Тем не менее, в рамках всех этих расширений классической кристаллографии аппарат для адекватного отображения симметрии упорядоченных (не только кристаллических) тетраэдрических и тетракоординированных структур создан не был. Либо математическая основа была недостаточно широка, (например, пропущены 3-мерные конструкции, определяемые циклической группой n=7 порядка), либо наоборот - сложнейший математический аппарат был конкретизирован лишь несколькими (довольно абстрактными) двумерными примерами. По этой причине адекватное отображение симметрии упорядоченных тетраэдрических и тетракоординированных структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров (в общем случае, цепями m-вершинных, $4 \leq m \leq 10$, объединений правильных тетраэдров), структурными представлениями математических конструкций является весьма актуальным. Таким образом, **актуальность темы диссертационной работы** не вызывает сомнений.

Научная новизна работы определяется тем, что в ней впервые отобраны математические конструкции, структурными реализациями которых в E^3 могут быть упорядоченные (не только кристаллические) тетраэдрические и тетракоординированные структуры, допускающие аппроксимацию цепями объединенных по граням правильных тетраэдров (в общем случае, цепями m-вершинных $4 \leq m \leq 10$, объединений тетраэдров). Впервые создан аппарат ("обобщенной кристаллографии тетраэдрических и тетракоординированных структур"), который позволил адекватно отобразить симметрию широкого класса таких структур. Впервые определена не зависящая от существования атомов (как и федоровская группа) универсальная структурная единица (тетраблок) тетраэдрических и тетракоординированных структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров. Впервые рассмотрены три типа высокосимметричных спиралей из тетраблоков и продемонстрировано их соответствие спиральным структурам, наблюдающимся экспериментально. Показано, что параметры одной из этих "тетраблоковых" спиралей (отношение шага к радиусу, шаговый угол и др.) с точностью до нескольких процентов отвечают параметрам α-спирали (полипетидной цепи белков). 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 объединений из линейных объединений порождающих кластеров упорядоченных алмазоподобных структур (дислокаций, межзеренных границ, алмазоподобных пленок). В рамках развиваемого подхода впервые определены симметрийные основы широкого класса линейных (био)полимеров.

Практическая значимость работы состоит в том, что применение развитого подхода для исследуемой тетраэдрической или тетракоординированной структуры позволяет определить идеальную (математическую) структуру – прототип. Выявленный прототип способствует адекватной интерпретации структурно-обусловленных экспериментальных данных и позволяет *априори* определять фазовые переходы, симметрийно-возможные для данной структуры.

Диссертация А.Л. Талиса изложена на 338 страницах, и включает Введение, Литературный обзор (глава 1), Основные результаты (главы 2–7), Выводы, Список литературы (304 наименования). Работа хорошо структурирована, текст сопровождается подробными и качественными иллюстрациями и рисунками. Следует отметить, что в конце каждой главы автор кратко суммирует полученные результаты и перечисляет свои работы, в которых они были опубликованы.

Во **Введении** изложены проблемы, связанные с описанием упорядоченных тетраэдрических и тетракоординированных структур в рамках традиционной кристаллографии. Обозначен общий круг вопросов, рассматриваемых в диссертационной работе, сформулированы цели, задачи, пути их решения, данные о новизне полученных результатов, их практической и теоретической ценности; описана общая структура работы.

Первая глава посвящена обзору литературы по тетраэдрическим и тетракоординированным упорядоченным структурам и математическим конструкциям, необходимым для отображения их симметрии. Введены все основные понятия, используемые в диссертации.

Рассмотрен 4-мерный 120-вершинный аналог икосаэдра – политоп {3,3,5}, кристаллографическая 8-мерная решетка E_8 и расслоение Хопфа для политопов. Описаны блоковый дизайн, конечные проективные плоскости и конфигурации. Определена t-(v, k, λ)-схема блокового дизайна – множество v элементов, разбитое на b подмножеств (блоков) из k элементов так, что любые t элементов содержатся в λ блоках. Определена конечная проективная плоскость PG(2,q) - структура, содержащая n точек и n прямых, $n = q^2+q+1$, (в которой через каждую точку проходит q+1 "прямая", состоящая из q+1 точки), однозначно строящаяся по полю Галуа порядка q и определяемая таблицей инцидентности $n \times n$, в которой столбцы называются "точками", а строки – "прямыми". Инцидентность точки P_i и прямой l_j определяется заполнением клетки ij в этой таблице, пустая клетка означает отсутствие инцидентности. Рассмотрена некристаллографическая группа симметрии $PSL_2(7)$, изоморфная группе из 168 перестановок 7 чисел, отображающих на себя минимальную конечную проективную плоскость PG (2,2).

Вторая глава посвящена математическому определению тетраблока – универсальной симметрийной единицы структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров. В ней также рассматриваются спиральные структуры из тетраблоков.

Базовая структурная единица цепи тетраэдров определена как 7-вершинное объединение по граням 4-х правильных тетраэдров - тетраблок. Если комбинаторная структура тетраэдра – это t-(v,k,λ)-схема 2-$(4,3,2)$, то в особой последовательности t-(v,k,λ)-схем сразу за ней следует 2-$(7,4,2)$, к которой комплементарна схема 2-(7,3,1), определяющая комбинаторную структуру тетраблока. Геометрической интерпретацией 2-(7,3,1) являются минимальная конечная проективная плоскость PG(2,2), однозначно строящаяся по минимальному полю Галуа (состоящему из 0 и 1) и 7-вершинная регулярная триангуляция тора, в которой (как и в тетраэдре) каждая вершина связана с каждой. Группой автоморфизмов 2-(7,3,1)-схемы является PSL(2,7); показано, что ее строение определяет наличие энантиоморфных (левого и правого) вариантов 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. Максимальная триангулированная структура с группой PSL(2,7) – это 24-вершинное разбиение 84 ребрами части гиперболической плоскости на 56 треугольников (сходящихся по 7 в каждой вершине), называемое квартикой Клейна.

Показано, что симметрия правого (левого) тетраблока, вкладываемого в правую (левую) дуальную квартику Клейна (в каждой вершине которой сходятся 3 семиугольника), определяется разложением группы PSL(2,7) на двойные смежные классы по подгруппам C_2 и O'(O''), где O' и O'' – несопряженные подгруппы PSL(2,7), изоморфные группе O. Эти разложения задают группы цветной W-симметрии, изоморфные группе PSL(2,7), в которых все элементы, кроме точечной группы тетраблока C_2, нагружены дополнительными преобразованиями. Аналогично определяется симметрия плоского тетраблока. Симметрия цепи из тетраблоков в политопе {3,3,5} определяется произведением подгрупп $G \cdot (2^3 : PSL(2,7))$ группы автоморфизмов решетки E_8, где в качестве группы G могут быть выбраны группы C_{15}, $C_3 \times D_{10}$ или их подгруппы.

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 (тетраспираль) с иррациональным значением угла $\theta = 131.81...°$, аппроксимантом которого является угол вращения $132^0 = 360^0 \cdot 11/30$ оси 30/11 политопа {3,3,5}. При $\varphi = 120°$ спиральная упаковка (допустимо деформированных) тетраблоков обладает осью 40/11 ($\theta = 99^0$) и определяет экспериментальные параметры α-спирали с точностью до 2%. При $\varphi = 240°$ тетраблоки образуют спираль с осью 10/3 ($\theta = 108°$).

В **третьей** главе определена система порождающих кластеров тетраэдрических структур (ПКТ), упорядоченные структуры из ПКТ и их симметрийно-возможные трансформации, определяемые системой ПКТ.

Показано, что симметрии политопа {3,3,5} позволяют задать объединение тетраэдров и/или триангулированный полиэдр, граф которого определяется триангуляцией тора, задаваемой конструкцией проективной (комбинаторной) геометрии. Количество вершин n в ПКТ может быть от 4-х до 10-ти, т.к. для каждого из таких кластеров существует n-вершинная конфигурация 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. Кроме того, полиэдры пустоты Бернала имеют число вершин не больше 10. Определены нецелочисленные винтовые оси, допускаемые решеткой E_8, тетраблоковые спирали с нецелочисленными винтовыми осями, гранецентрированная кубическая (ГЦК) - решетка как квадратная решетка непересекающихся спиралей из трансформированных тетраблоков. В политопе {3,3,5} выделена 60-вершинная спираль 15/4 из 15 тетраблоков (объединенных по грани), которая обвивает замкнутую в тор тетраспираль и содержит все ее 30 вершин. При "выпрямлении" в E^3 две такие спирали, обвивающие периодическую тетраспираль, реализуются, например, в плотноупакованном кубическом кристалле β-Mn; вершины этой двойной спирали принадлежат также и тройной спирали из тетраблоков, объединенных по вершинам. Это приводит к определению некристаллографической симметрии β-Mn посредством его вложения в E_8.

В **четвертой** главе описана система порождающих кластеров (ПК) упорядоченных алмазоподобных структур, содержащая 14–вершинный параллелоэдр алмаза как евклидову реализацию конфигурации PG(2,2). Система ПК построена как квадрат Кэли для всех ПКТ из системы ПКТ, каждый ПК определяется объединением ПКТ строки и столбца этой системы. Если в ПК ближайшими друг к другу являются и вершины одного ПКТ, то граф такого ПК (который не может быть вложен в политоп {240}- алмазоподобное объединение двух политопов {3,3,5}) 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 ≠ 2n – пересечениями таких (под)конфигураций. Рассмотрены конфигурации конечных проективных геометрий и определяемые ими 16- 18- и 20–вершинные ПК алмазоподобных структур. Также описаны конечные проективные плоскости PG(2,3), PG(2,4) и определяемые ими кластеры. Рассмотрена классификация тетракоординированных "политопов" в зависимости от угла синхронного вращения 4-х троек вершин 2-ой координационной сферы алмаза. Рассмотрены кластеры алмазоподобных структур, содержащие икосаэдры в координационных сферах, несамодуальные и недезарговы конфигурации и определяемые ими порождающие кластеры алмазоподобных структур с сильно искаженными тетраэдрическими углами, порождающие кластеры углеводородно-подобных цепей, процедура получения составного тетраблока углеводородно-подобной цепи и его вариантов.

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 (кристаллы, 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; детерминированная некристаллическая алмазоподобная структура.

В **шестой** главе предложена трехуровневая (полиэдры-полости, стержни, объединения стержней) модель строения тетракоординированной структуры газогидрата. Полиэдры – полости газогидратов, и симметрийно возможные фазовые переходы определены как реализации конструкций алгебраической геометрии. Определены: таблица инцидентности графа полиэдра Кельвина; замкнутый набор простых 24-вершинных, 14-гранных полиэдров, эквивалентных полиэдру Кельвина по группе Матье M_{12}; закономерности полиэдральной сборки упорядоченной тетракоординированной структуры газогидрата; линейные подструктуры газогидратов с некристаллографической симметрией. Рассмотрены упорядоченные структуры клатратов (газогидратов) как объединения геликоидов с нецелочисленными винтовыми осями, построена модель фазового перехода газогидрат I – лед.

В **седьмой** главе закономерности строения ряда спиральных биополимеров предложено рассматривать как структурные представления системы конструкций топологии и алгебраической (комбинаторной) геометрии, основное внимание уделено примеру α-спирали. Спираль с винтовой осью 40/11 из тетраблоков (α_0-спираль) определена как математическая модель (идеальный прототип) α-спирали, задающая (с точностью до 2%) ее экспериментально установленные структурные параметры. Параметры α_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; ось 40/11 (вращение на 99^0) и 36/10 (вращение на 100^0);

радиусы 2.3 Å и 2.3 Å. Соотношение $i \to i+4$, определяющее расположение водородных связей в α-спирали, - это реализация соотношения $(40/11)^4 = 10_1$. Помимо эталонного для α-спирали соотношения 3.63(63) остатка/виток "тетраблоковость" (т.е. независимость от существования атомов) α_0–спирали объясняет и (почти) универсальность α-спирали в качестве спиральной структуры в белках. Математические модели пептидной плоскости α_0–спирали и объединений α_0–спиралей в глобулярных белках также находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Содержание диссертации изложено в логически последовательной форме. Стиль изложения в целом четкий и ясный. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК.

В ходе обсуждения диссертации Талиса А.Л. возникли следующие вопросы и замечания:

1) На **стр.134** в подписи к рис. 3.16: "Замкнутая в политопе {3,3,5} в тор тетраспираль обвивается двойной спиралью из тетраэдров. Плотноупакованный кубический кристалл β-Mn, рассматриваемый как квадратная решетка: ...., (*в*) из двойных спиралей, обвивающих тетраспирали". **Не указано, что в политопе (подструктуре S^3) две спирали, обвивающие тетраспираль, расположены эквидистантно, а в β-Mn (подструктуре E^3) - это невозможно. Для заполнения тетраэдрами пустоты в стержне β-Mn, образованном такой двойной спиралью, их ребра должны быть нереалистично деформированы.**

2) В разделе 4.1. **стр.141** в подписи к рис.4.1." Параллельные прямые l_2, l_5; l_3, l_6; l_7, l_4 пересекаются в идеальных точках 0, 1, ∞, образующих бесконечно удаленную прямую l_1." Более точно **"Параллельные прямые l_2, l_5; l_7, l_4 пересекаются в бесконечно удаленных (идеальных) точках 0 и ∞. Дополнение точек 0 и ∞ идеальной точкой 1, в которой пересекаются диагональные "прямые" l_3 и l_6, приводит к образованию бесконечно удаленной прямой l_1."**

3) В разделе 5.4 (**стр.212-214**) рассматривается модель детерминированной некристаллической алмазоподобной структуры (ДНАС) – бесконечной спирали, собранной из каналов 30/11 и "скрученных" алмазных каналов (рис.5.9). В ДНАС эти каналы конечной длины генерируются порождающими кластерами ПК 30/11 и $ПКD_2$. В разделе 5.6. на стр.227 указывается на возможность сборки ДНАС из углеродных остовов молекул диамантана и дитвистана, совпадающих с $ПКD_2$ и ПК30/11. Закон сборки ДНАС определяется политопом, поэтому при сборке каналов в E^3 по закону ДНАС напряжения (по мере удаления от оси спирали) будут нарастать. **Каков диаметр ДНАС может быть достигнут при реалистичных искажениях (5-7%) длины связи С – С?**

4) На **стр.244** в формуле (6.5) : $[3^{4,2,1}] \supset \varphi \notin [3,3,5] \supset p$ использован символ $\supset$ включения подгруппы, в то время как φ и p являются лишь элементами группы. Поэтому более точной является следующая форма записи: $[3^{4,2,1}] \ni \varphi \notin [3,3,5] \ni p$.

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

Работа Талиса А.Л. прошла многократную апробацию: 56 статей в журналах из перечня ВАК РФ, 7 глав в монографиях, доклады на более чем 40 российских и международных конференций. Статьи, опубликованные автором по теме диссертации, в полной мере отражают изложенные в ней результаты. Содержание автореферата диссертации Талиса А.Л. «Структурные представления некристаллографических симметрийных конструкций в металлах, тетракоординированных соединениях и спиральных биополимерах» полностью соответствует содержанию диссертационной работы и не имеет с ней каких-либо противоречий. Аргументация защищаемых положений и выводы также в полной мере отражены в автореферате диссертации.

Диссертационная работа Талиса А.Л. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, содержащую совокупность теоретических результатов, которая вносит весомый вклад в симметрийные основы кристаллографии. Работа выполнена автором самостоятельно на актуальную тему, полученные результаты отличаются научной новизной, теоретической и практической значимостью, достоверностью и фундаментальностью.

Диссертация Талиса А.Л. и отзыв ведущей организации на неё обсуждены на заседании кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского, протокол № 4 от 24 февраля 2021 г. Отзыв одобрен единогласно участвовавшими в заседании специалистами путём открытого голосования: "за" – 15 чел., "против" – 0 чел. (нет), "воздержались" – 0 чел. (нет).

Таким образом, представленная работа по своей актуальности, научной новизне, практической значимости и ценности для развития кристаллографии отвечает всем требованиям ВАК РФ и Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018 г., с изм. от 26.05.2020 г.) ”О порядке присуждения ученых степеней“ (вместе с ”Положением о присуждении ученых степеней”), в том числе требованию пункта 9 и другим критериям Раздела II указанного Положения, предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор –Талис Александр Леонидович – заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 — кристаллография, физика кристаллов.

Отзыв составили и подписали:

Заведующий кафедрой кристаллографии и
экспериментальной физики физического факультета
ННГУ им. Н.И. Лобачевского,
доктор физико-математических наук,
профессор Чупрунов Евгений Владимирович

Адрес: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корпус 3
e-mail: chuprunov@phys.unn.ru, тел. +7 (831) 462-33-03

Доцент кафедры кристаллографии и
экспериментальной физики физического факультета
ННГУ им. Н.И. Лобачевского,
кандидат физико-математических наук, Марычев Михаил Олегович

Адрес: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корпус 3
e-mail: marychev@yandex.ru, тел. +7 903 604 14 12

Дата подписания отзыва: 24 февраля 2021 года
Даём своё согласие на обработку персональных данных.

Подпись Чупрунова Е.В., Марычева М.О. заверяю. Ученый секретарь ННГУ
Л.Ю. Черноморская
Тел. 462-30-21

Канцелярия

Сведения о ведущей организации:
Полное наименование: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
Сокращенное наименование: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, ННГУ им. Н.И. Лобачевского
Адрес: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
Приёмная ректора: тел. +7 (831) 462-30-03
E-mail: unn@unn.ru, Адрес в сети Интернет: http://www.unn.ru