HAL
open science

Théorie de Landau de cristallisation et l'approche d'ondes de densité dans les systèmes complexes

Olga Konevtsova

To cite this version:

Olga Konevtsova. Théorie de Landau de cristallisation et l'approche d'ondes de densité dans les systèmes complexes. Physique Médicale [physics.med-ph]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc; Rostovskij gosudarstvennyj universitet, 2013. Français. NNT : 2013MON20108 . tel-01023771

HAL Id: tel-01023771

https://theses.hal.science/tel-01023771

Submitted on 15 Jul 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de Docteur

Délivré par **l'Université Montpellier 2**

Préparée au sein de l'école doctorale I2S
Et de l'unité de recherche Laboratoire Charles Coulomb
UMR 5221 CNRS-UM2

Spécialité : **Physique**

Présentée par **Konevtsova Olga**

Théorie de Landau de cristallisation et l'approche d'ondes de densité dans les systèmes complexes

Soutenue le 29 novembre 2013 devant le jury composé de

M. Vladimir Dmitrienko, Directeur de Recherche , Institut de Cristallographie, Académie des Sciences Russe, Moscou	Rapporteur
M. Alexandre Gufan, Directeur de Recherche, Institut de Physique, Rostov sur le Don	Rapporteur
M. Valentin Krapochine, Professeur, Université Technologique Bauman, Moscou	Rapporteur
M. Vladimir Sakhnenko, Professeur, Université Fédéral du Sud, Russie	Président
M. Sergei Rochal, Professeur, Université Fédéral du Sud, Russie	Co-directeur
M. Vladimir Lorman, Professeur, Université Montpellier 2	Co-directeur

Revue générale du travail de thèse

Pertinence du sujet

Le développement récent de technique expérimentale d'étude de nanostructures et de structures caractérisées par l'ordre non-cristallin a permis d'avancer la recherche vers une compréhension plus profonde des propriétés des objets physiques et biologiques non-conventionnels. Parmi les objets biologiques en question il faut distinguer les capsides virales, les cages de protection de virus. Ces coquilles solides qui sont formées par un nombre (suffisamment grand) de copies de la même protéine (plus rarement par des copies de plusieurs protéines), protègent le virus des agressions externes et facilitent le processus d'infection de la cellule hôte. Malgré le fait que la maturation finale d'un virus nécessite parfois les événements biologiques spécifiques, les étapes initiales de l'auto-assemblage de virus représentent des processus physiques passifs. Toute une série de données expérimentales témoignent que l'auto-assemblage de plusieurs capsides virales peut avoir lieu *in vitro* dans des solutions de protéines purifiées en absence du génome viral et sans consommation locale de l'énergie. En plus, le processus de l'auto-assemblage peut être réversible et les coquilles solides formées sont caractérisées par un niveau très élevé d'organisation spatiale d'unités protéiques. La distribution des positions de protéines dans une capside est très régulière et montre un degré très élevé d'ordre, aussi bien orientationnel que positionnel. Les capsides virales de topologie sphérique possèdent la symétrie icosaédrique compatible avec les domaines de l'ordre cristallin local. A l'échelle globale, la symétrie icosaédrique est incompatible avec la symétrie cristalline globale et, par conséquent, interdite dans les structures périodiques. Rappelons cependant que les figures de diffraction des rayons-X de certains alliages métalliques possèdent la symétrie icosaédrique malgré le fait qu'elles sont constituées de réflexions discrètes de haute intensité disposées de façon régulière et sont similaires aux figures de diffractions de cristaux conventionnels. Ce phénomène extraordinaire mise en évidence

expérimentalement en 1984 a attiré un énorme intérêt de la communauté scientifique. Les alliages métalliques ainsi découverts ont reçu le nom de quasicristaux. Quelques années plus tard d'autres quasicristaux avec de la symétrie octogonale, décagonale et dodécagonale ont été identifiés.

Cependant, malgré la masse de données expérimentale en augmentation constante depuis l'année de découverte de quasicristaux, les mécanismes physiques de formations des structures mentionnées ci-dessus ne sont pas encore complètement élucidés. Ce fait rend **pertinente** la théorie développée dans cette thèse consacrée à l'auto-assemblage de capsides et des réseaux quasicristallins et basée sur l'approche des ondes de densité de L.D. Landau.

Buts du travail et problèmes résolus

But de ce travail: construire une théorie qui décrit les mécanismes de l'auto-assemblage de structures de capsides virales et des réseaux quasicristallins dans le cadre de la théorie de Landau de cristallisation.

Pour attendre ce but les **problèmes** suivants ont été abordés:

– étudier les structures quasicristallines avec la symétrie octogonale et dodécagonale dans le cadre de la théorie de Landau de cristallisation;

– effectuer une analyse d'une série de capsides virales qui échappent de toutes les classifications et interprétations dans le cadre des modèles existants;

– élaborer une théorie qui permet de décrire le nombre maximum de structures de capsides virales et les processus de leur formation.

Objets d'étude:

– alliages quasicristallins MnSiAl et $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$;

– capsides de virus de la famille de Papovavirus, du virus Erythrovirus B19 appartenant à la famille de Parvoviridae, du Helmintosporium victoriae190S totivirus (Hv190SV) de la famille de Totiviridae, du West Nile virus (WNV) de la famille de Flaviridae, du Heterocapsa circularisquama RNA virus (HcRNAV), du Providence virus (PrV), du Maize Streak Virus Geminate Particle (MSV) de la famille de Geminiviridae.

Originalité scientifique

Les résultats suivants ont été obtenus **pour la première fois** au cours de travail de cette thèse:

– une théorie de cristallisation de structures quasicristallines, qui n'utilise pas les concepts de cristallographie multi-dimensionnelles pour la description de l'ordre quasicristallin, a été développée.

– l'existence d'un nouveau type d'organisation des molécules de protéines qui résulte dans l'ordre de quasicristallin pentagonal chiral dans une capside de topologie sphérique et géométrie dodécaédrique a été démontrée.

– la théorie classique des quasicristaux a été généralisée pour expliquer la formation de l'ordre pentagonal chiral et montrer que les déformations phasons nonlinéaires brisent la symétrie de réflexion dans la structure quasicristalline ;

– la relation entre l'ordre chiral des unités protéiques et la topologie de la capside virale est établie;

– une approche géométrique en terme de pavages basée sur le principe de quasi-équivalence est proposée pour la description des capsides de petits virus de topologie sphérique;

– les concepts physiques qui décrivent la formation des capsides de virus sont unifiés et généralisés dans le cadre de la théorie de Landau de cristallisation et de minimisation de l'énergie élastique de déformation phonon-phason de l'ordre quasicristallin dans les virus.

Applications

La théorie généralisé d'élasticité des quasicristaux proposée dans ce travail a permit d'expliquer le mécanisme de formation de capsides des virus de la famille de Papovavirus. La description de formation de quasiréseaux dans le cadre de la théorie de Landau de cristallisation a permit de construire un modèle de formation de petits virus de topologie sphérique. Cela a permit de proposer une théorie généralisée qui décrit l'auto-assemblage de virus pas seulement de géométrie

sphérique mais également de virus de géométrie intermédiaire entre sphérique et polyédrique prononcée.

Points principaux de la thèse

1. Sur l'exemple des structures quasicristallines octogonales et décagonales il est démontré que les coordonnées de nœuds du quasiréseau correspondant peuvent être calculées grâce à la minimisation sous contrainte de l'énergie libre de Landau. La condition qui contraint la minimisation de l'énergie libre provient des particularités de l'ordre atomique local dans les structures quasicristallines. La procédure ainsi établie donne un nouveau sens physique à la notion de «fenêtre de projection» utilisée traditionnellement en cristallographie multi-dimensionnelle.
2. L'analyse de structure des capsides virales de la famille de Papovavirus a montré l'existence d'un nouveau type d'organisation dans des nanoparticules — de l'ordre quasicristallin chiral. Il est démontré que le patron plan d'une capside virale de topologie sphérique et de géométrie dodécaédrique est commensurable avec ce nouveau type d'ordre quasicristallin.
3. L'ordre pentagonal chiral dans les capsides virales de la famille de Papovavirus peut être compris dans le cadre de la théorie classique d'élasticité des quasicristaux comme résultant de la déformation phason nonlinéaire. Une simple déformation inhomogène au cours de flambement des faces dodécaédriques de la capside sert le facteur qui déclenche la déformation phason et, par conséquent, l'apparition de chiralité de l'ordre quasicristallin.
4. L'approche proposée dans la thèse qui explique les processus de formation des capsides de la famille de Papovavirus est généralisée et unifiée avec le concept de formation de petit virus dans le cadre de la théorie de Landau de cristallisation proposée précédemment.

Approbation des résultats

Les résultats obtenus au cours de cette thèse ont été présentés et discutés dans les conférences, colloques, workshops et écoles suivants: IVth Interantional Conference «Modern problems of biology, nanotechnology and medicine» (Rostov

on Don, Russia, 2011), 6th International Conference "From Solid State to Biophysics VI" (Dubrovnik, Croatia, 2012, deux contributions), International Scientific and Technological Conference «Nanotechnolgies — 2012» (Taganrog, Russia, 2012), 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (Ekaterinburg, Russia 2012), Workshop on Physical Virology, Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics (Trieste, Italy, 2012), 47-th International School on Condensed Matter Physics (St-Petersburg, Russia, 2013), International Symposium on Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications PHENMA2013 (Kaohsiung, Taiwan, 2013), International Summer School Fundamental Problems Stat. Phys. XIII (Leuven, Belgium, 2013).

Publications

Les résultats principaux de la thèse ont donné lieu à 14 publications, dont 3 articles dans des revues à comité de lecture et d'audience internationale et 11 communications publiés dans des proceedings des conférences. La liste des publications est donnée à la fin de ce document.

Contribution de la doctorante

La définition du sujet d'étude, planning du travail de thèse, formulation des problèmes, élaboration des modèles ainsi que discussion des résultats ont été effectués par la doctorante ensemble avec les directeurs de thèse. L'écriture du code de calcul et visualisation, calcul analytique ainsi que l'analyse des résultats obtenus et la formulation des conclusions principales ont été faits par la doctorante personnellement.

Volume et structure de la thèse

La thèse de 115 pages comporte une introduction, trois chapitres, une conclusion et une liste de 107 références, ainsi que 66 figures et 2 tableaux.

CONTENU PRINCIPAL DE LA THESE

L'introduction établie la pertinence du sujet d'étude, introduit le but du travail et les problèmes formulés, démontre l'originalité scientifique et indique les applications potentielles des résultats et des points scientifiques principaux.

Chapitre 1 présente l'état de l'art dans les deux domaines d'études abordées dans la thèse. Il comporte une revue des travaux consacrés à la structure des capsides virales, aux quasicristaux et aux principes de leur formation et auto-assemblage. Les méthodes physiques qui constituent la base de travail de thèse sont considérées, à savoir le principe de quasi-équivalence de Caspar et Klug, la théorie de L.D. Landau de cristallisation et la théorie d'ondes de densité qui en découle, ainsi que les méthode de projection ou de clusters utilisées pour la construction de structures quasicristallines.

Chapitre 2 est consacré à l'élaboration de la théorie de cristallisation des structures quasicristallines qui n'utilise pas les concepts de cristallographie multi-dimensionnelle pour décrire l'ordre quasicristallin. Sur l'exemple des structures quasicristallines octogonales et décagonales il est démontré que les coordonnées de nœuds du quasiréseau (QR) correspondant peuvent être calculées grâce à la minimisation sous contrainte de l'énergie libre de Landau.

Selon la théorie de Landau au voisinage du point de cristallisation la distribution des unités structurales peut être présentée sous une forme suivante:

$$\rho(\mathbf{R}) = \rho_0 + \delta\rho(\mathbf{R}), \qquad (1)$$

où ρ_0 est la densité avant la cristallisation, et $\delta\rho(\mathbf{R})$ correspond à une déviation critique de la fonction de densité engendrée par la formation de l'ordre cristallin. La fonction $\delta\rho(\mathbf{R})$ se transforme selon une représentation irréductible du groupe de symétrie de l'état isotrope. Pour une phase ordonnée de symétrie décagonale le développement de cette fonction en ondes planes a une forme suivante:

$$\delta\rho(R) = \sum_{k=0}^{9} \rho_k \exp(ib_k R), \qquad (2)$$

où **R** –est le rayon-vecteur , et $b_k = b^0 \langle \cos(k\pi/5), \sin(k\pi/5) \rangle$ **.** Du la forme d'une onde plane $\rho_k = |\rho_k| \exp(i\varphi_k^0)$ et du fait que la déviation de densité $\delta\rho(\mathbf{R})$ est réélle nous avons que $\rho_k = \rho_j$ pour j=(k+5) mod 10, et que le nombre des phases irréductibles (indépendantes) φ_k^0 est égal à 5. D'où

$$F = F_1 I_1 + F_2 I_2 + F_3 I_1^2 + F_4 I_3 + F_5 I_2 I_1 + F_6 I_1^3 , \qquad (3)$$

où $F_i = F_i$ (P,T) est le coefficient phénoménologique de la théorie de Landau qui dépend de la température T , pression P, et composition C,

$I_1 = \rho_0 \rho_5 + \rho_1 \rho_6 + \rho_2 \rho_7 + \rho_3 \rho_8 + \rho_4 \rho_9$,

$I_2 = \rho_0 \rho_1 \rho_5 \rho_6 + \rho_1 \rho_2 \rho_6 \rho_7 + \rho_2 \rho_3 \rho_7 \rho_8 + \rho_3 \rho_4 \rho_8 \rho_9 + \rho_4 \rho_5 \rho_9 \rho_0$, $I_3 = \rho_0 \rho_2 \rho_4 \rho_6 \rho_8 + \rho_1 \rho_3 \rho_5 \rho_7 \rho_9$

sont les invariants de base des amplitudes de densité ρ_k .

L'énergie (3) ne dépend que de la combinaison symétrique des phases d'ondes $\xi = \sum_{n=0}^{4} \varphi_{2n}^0$, et non pas de 4 autres combinaisons linéaires de symétrie octogonale des phases φ_k^0 [3]. En faisant une déviation de la théorie classique de cristallisation, notamment en substituant les amplitudes $\rho_k = \frac{1}{S} \sum_{n=1}^{N} \exp(-ib_k r_n)$ (où N est le nombre de clusters atomiques et S est la surface de la structure) dans l'équation (3), et en minimisant ensuite l'énergie libre de Landau (3) on trouve les coordonnées r_i . L'axe de symétrie d'ordre dix présent dans la symétrie de la phases quasicristalline décagonales implique l'égalité des valeurs de toutes les $|\rho_k|$. La paramétrisation des phases [3] en termes de variables vectorielles de Goldstone **u** et **v**, permet de présenter la fonction $\delta\rho(\mathbf{R})$ sous une forme réélle suivante:

$$\delta\rho(R) = 2\rho_\Delta \sum_{n=0}^{4} \cos(b_{2n} R + \varphi_{2n}^0) , \qquad (4)$$

ici $\varphi_{2n}^0 = b_{2n} u + b_{2n} v + \xi/5$, $\rho_\Delta = |\rho_k|$, $b_n = b^0 \langle \cos(n3\pi/5), \sin(n3\pi/5) \rangle$. Par conséquent, l'énergie libre (3) se simplifie jusqu'à:

$$F_q = A_1 \rho_\Delta^2 + A_2 \rho_\Delta^4 + A_3 \rho_\Delta^5 + A_4 \rho_\Delta^6 , \qquad (5)$$

où les coefficients A_i sont des fonctions linéaires de coefficients F_i de l'énergie libre (3). En plus, le fait que I_3 devient $2\rho_\Delta^5 \cos(\xi)$ implique que le coefficient

A_3 dépend de la valeur de ξ: $A_3=2F_4\cos(\xi)$. Minimisation de (5) en tenant compte de la valeur de ξ distingue les structures correspondant aux valeurs discrètes concrètes de ξ, qui correspondent aux quasicristaux décagonaux correspondants. Dans le cas de $F_4>0$, le minimum de l'énergie libre correspond à $\cos(\xi)=-1$ et, par conséquent, à la phase quasicristalline avec $\xi=\pi+2\pi\xi_0$, où ξ_0 est un nombre entier. Dans le cas de $F_4<0$, la phase quasicristalline décagonale correspond au minimum de l'énergie libre avec la valeur de ξ égale à $2\pi\xi_0$ et $\cos(\xi)=1$. Les deux cas peuvent être considérés dans le cadre de l'équation (5) à condition que les signes de $\cos(\xi)$ d'une part et de l'amplitude ρ_Δ d'autre part, coïncident, et le coefficient A_3 est concidéré comme égal à $2F_4$. Dans la suite de ce document nous considérons le cas dans lequel le coefficient A_3 possède la valeur négative qui est énergétiquement favorable dans le cas de $\xi=2\pi\xi_0$ et $\rho_\Delta\geq 0$. Le cas de la valeur positive de A_3 peut être considéré de façon tout à fait analogue.

La forme explicite du paramètre d'ordre effectif du modèle est obtenu grâce fait qu'il est totalement symétrique, c'est-à-dire il se transforme selon la représentation identique du groupe de symétrie de la phase ordonnée [4]. Par conséquent, le paramètre d'ordre de la transition état isotrope – phase décagonale est obtenu comme une fonction moyennée sur les amplitudes ρ_k :

$$\rho_\Delta=\frac{1}{5S}\sum_{n=0}^{4}\sum_{i=1}^{N}\cos(b_{2n}r_i+\varphi_{2n}^0) \ . \qquad (6)$$

Considérons maintenant la structure résultant de la maximisation de l'équation (6). Cette maximisation implique que les nœuds du quasiréseau doivent se trouver dans les maxima les plus hauts de la fonction (4). Pour trouver les coordonnées des noeuds $R=r_j$ de ce type on utilise le système d'équations suivant :

$$b_{2n}r_j+\Delta\varphi_{2n}^j+\varphi_{2n}^0=2\pi N_{2n}^j \ , \qquad (7)$$

où N_{2n}^j sont des entiers; n=0,2,4,6,8; et $\Delta\varphi_{2n}^j$ sont des petites déviations des phases. Les déviations de phases apparaissent à cause du fait que les ondes qui font partie de la superposition (4) sont mutuellement incommensurables, donc la phase de chacune de ces ondes est légèrement différente de $2\pi N_{2n}^j$, même dans les

maxima les plus hauts de la fonction (4). Grâce au fait que $\sum_{n=0}^{4} \Delta\varphi_{2n}^{j}=0$ on peut paramétriser les petites déviations de phases $\Delta\varphi_{2n}^{j}$ par des vecteurs bi-dimensionnels Δr_j et r_j : $\Delta\varphi_{2n}^{j}=b_{2n}\Delta r_j+b_{2n}r_j$. Après toutes ces simplifications les solutions des équations (7) peuvent être présentées sous une forme :

$$r_j+\Delta r_j=\sum_{i=0}^{4} N_{2i}^{j}\, a_i-u, \tag{8}$$

$$r_j=\sum_{i=0}^{4} N_{2i}^{j}\, a_i-v, \tag{9}$$

$$\xi_0=\sum_{i=0}^{4} N_{2i}^{j}. \tag{10}$$

où **u** et **v** sont des décalages (« shifts ») phonons et phasons, de la structure, respectivement; et $\mathbf{a}_i=\frac{4\pi}{5b_0}$ (cos($i2\pi/5$),sin($i2\pi/5$)), $\mathbf{a}_i^{\perp}=\frac{4\pi}{5b_0}$ (cos($i6\pi/5$),sin($i6\pi/5$)), i=0,1,2,3,4. Au voisinage d'un haut maximum quelconque avec les coordonnées r_j la fonction (4) peut être approximée par $\delta\rho(R)\approx 2\rho_\Delta\left(5-\sum_{n=0}^{4}(\Delta\varphi_{2n}^{j})^2/2\right)$. La maximisation de cette approximation qui tient compte de l'expression du vecteur

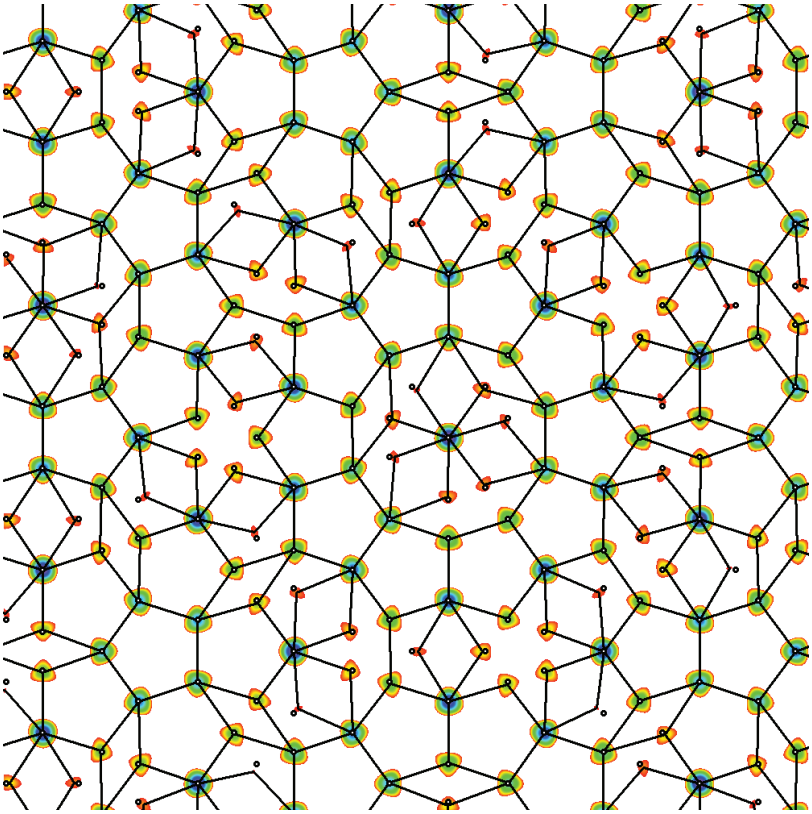
$$R=r_j=\sum_{i=0}^{4} N_{2i}^{j}\, a_i-u \tag{11}$$

est réduite à

$$\delta\rho(r_j)\approx 2\rho_\Delta\left(5-5(r_j)^2 b_0^2/4\right). \tag{12}$$

Par conséquent, les déviations Δr_j dans l'équation (8) sont petites et $|\Delta r_j|<<|r_j|$ pour tout haut maximum de la fonction (4). Expressions (8-10) parfaitement coïncident avec les équations classiques de projection du réseau décagonal plan de l'espace de 5 dimensions. Fig. 1 présente la fonction de densité (4) dans la région où $\delta\rho(\mathbf{R})>3.08\rho_\Delta$ и ainsi que noeuds projetés de l'espace à 5 dimensions. Cette figure monre une très bonne coïncidence des maxima les plus hauts de $\delta\rho(\mathbf{r}_i)$ et des projections de l'espace à 5 dimensions. Tous les maxima avec $\delta\rho(\mathbf{r}_j)>3.08\rho_\Delta$ sont indexés de façon univoque par des indices entiers N_{2n}^{j} . A

l'échelle de cette figure les déviations Δr_j entre les positions de maxima et les projections de nœuds de l'espace à 5 dimensions sont pratiquement nulles.



Fugure 1. La carte des valeurs de la fonction de densité (4) pour la valeur fixe de ξ_0=3 dans la région où $\delta\rho(\mathbf{r}_j)>3.08\rho_\Delta$ superposées avec les positions de projections des nœuds de l'espace à 5 dimensions. Variation de couleur du rouge au violet correspond à la variation de la fonction $\delta\rho(\mathbf{R})$ de 3.08 ρ_Δ à 10 ρ_Δ. Les nœuds du quasiréseau coïncident avec les maxima de $\delta\rho(\mathbf{R})$. Les petits cercles pleins correspondent aux projections des nœuds du réseau à 5 dimensions calculées selon la formule (12).

La condition $\delta\rho$(R)>3,08 est équivalente au choix de la valeur de concentration surfacique de nœuds *Cs*, pour laquelle le quasiréseau obtenu est très proche à la distribution des centres de clusters atomiques mesurées expérimentalement dans le quasicristal métallique classique $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$. Cependant, le quasiréseau de la Fig. 1 contient des nœuds supplémentaires par rapport à ceux qui forment le pavage pentagonal de Penrose idéal. Rappelons que ce pavage est très proche aux structures expérimentales et consiste de losanges étroits, pentagones ainsi que des étoiles à 5 branches (parfois tronquées). Petite décroissance de *Cs* conduit à l'apparition des lacunes sans disparition de noeuds supplémentaires. Cette analyse clarifie le fait que la minimisation de l'énergie libre (5) (et la maximisation de l'amplitude (6)) doit être contraint, notamment il faut tenir compte de la contrainte géométrique imposée à l'occupation de nœuds du quasiréseau imposée par l'organisation interne du cluster atomique constituant la structure. Cette contrainte interdit l'occupation par deux clusters voisins des positions qui sont séparées par un de dix vecteurs S_i des diagonales de losanges

larges. En tenant compte de cette contrainte nous stipulons que la fonction (5) est maximisée par *une telle distribution* de clusters atomiques dans les maxima de la fonction (4) *qui place le centre du cluster dans le maximum le plus haut par rapport à tous ses maxima-voisins reliés à ce maximum par les vecteurs* S_i . Figure 2 montre le pavage pentagonal de Penrose idéal obtenu par la méthode de minimisation contrainte de l'énergie libre (5). Les nœuds du pavage pentagonal de Penrose correspondant sont des maxima de la fonction (4). Les maxima supplémentaires de la fonction non-contrainte ne sont pas remplis par les clusters. Sur la Fig. 2 les vecteurs S_i sont dirigés des maxima de la fonction (4) les plus hauts vers les maxima plus bas, non remplis par les clusters.

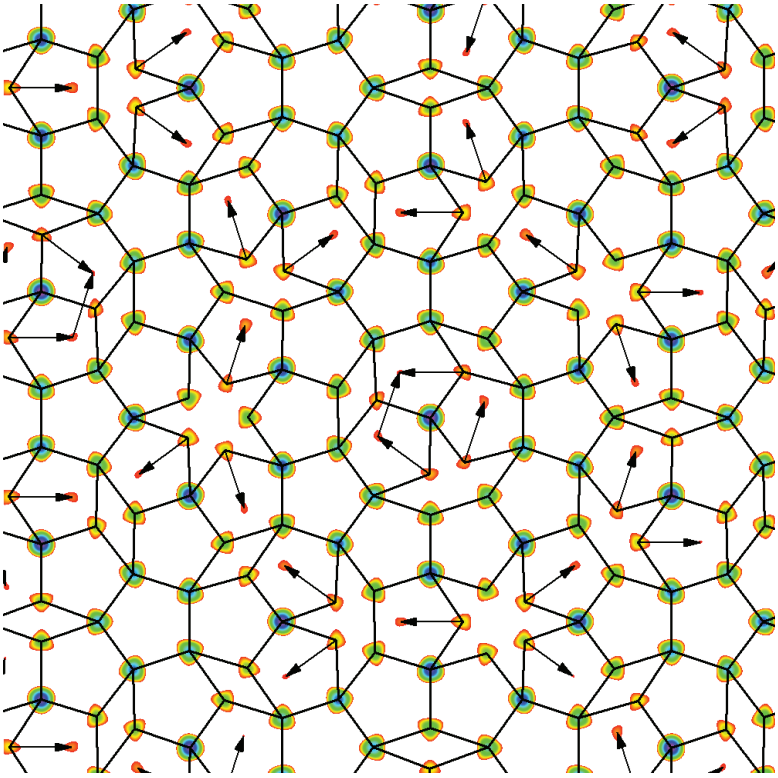


Figure 2. Pavage de Penrose pentagonal obtenu dans le cadre de la théorie de cristallisation de L.D. Landau. Les couleurs des régions avec les valeurs $\delta\rho(\mathbf{R})>3.08\,\rho_\Delta$ Les nœuds du quasiréseau sont situés dans des maxima les plus élevés de la fonction (4). Les nœuds supplémentaires, qui ne correspondent pas au pavage de Penrose sont indiqués par les vecteurs $\mathbf{S}_i$. La forme explicite des vecteurs $\mathbf{S}_i$ et le détail de minimisation de l'énergie libre de Landau sont donnés dans le texte.

Considérons maintenant l'algorithme proposé de construction pavage de Penrose pentagonal de point de vue de la cristallographie multi-dimensionnelle traditionnelle. Notons que, du fait que les maximas de la fonction (4) qui nous intéressent sont indexés par des entiers N_{2n}^{j} , il en découle que les vecteurs $\mathbf{S}_i$ sont des projections parallèles des translations de l'espace à 5D (à des petites déviations Δr_j près). Elles sont toutes équivalentes par symétrie à la translation $\mathbf{Z}_1$ =<-1,-1,0,2,0> et peuvent être obtenues à partir de cette translation par une permutation cyclique et l'inversion suivante de ses composantes. Cela permet (en

utilisant la relation (12)) de reformuler l'algorithme énergétique de construction de pavage de Penrose pentagonale (présentée dans ce travail) de façon suivante : *1)Le quasiréseau est construit à partir de nœuds avec la même valeur de* ξ_0*. 2) Le nœud est projeté de l'espace à 5D dans le cas où les nœuds-voisins du nœud donné qui sont obtenu du celui-là par les vecteurs de translation* $\mathbf{Z}_i$ *et caractérisés par la valeur de* $|r_j|$ *plus petite sont absents.* Cette définition dans le cadre de la cristallographie 5D de l'algorithme de construction du pavage de Penrose pentagonal est parfaitement équivalente à la méthode de projection [5] traditionnelle qui est à la base de construction du quasiréseau de Penrose pentagonal. Il est facile de vérifier que cet algorithme de sélection de nœuds de l'espace à 5D est équivalent à la sélection des nœuds dont les coordonnées perpendiculaires r_j se trouvent à l'intérieur de la fenêtre de projection en forme d'un décagone parfait et avec la distance entre les côtés opposés égale à la projection perpendiculaire du vecteur $\mathbf{Z}_1$. Le pavage de Penrose pentagonal ainsi obtenu (en utilisant les maxima du système d'ondes de densité (4)) est le premier dans une série des quasiréseaux auto-similaires avec les plus grandes longueurs du côté, mais obtenus comme des maxima de la même fonction (4). Notons également que la méthode analogue à celle présentée ici permet obtenir d'autres types de quasiréseaux, par exemple le quasiréseau octogonal.

Dans le **Chapitre 3** nous étudions le mécanisme de déformation phason inhomogène du réseau décagonal décrit précédemment. Cette étude nous a permis d'expliquer l'ordre chiral de protéines dans la capside du virus de Papillome Bovin (Fig. 3).

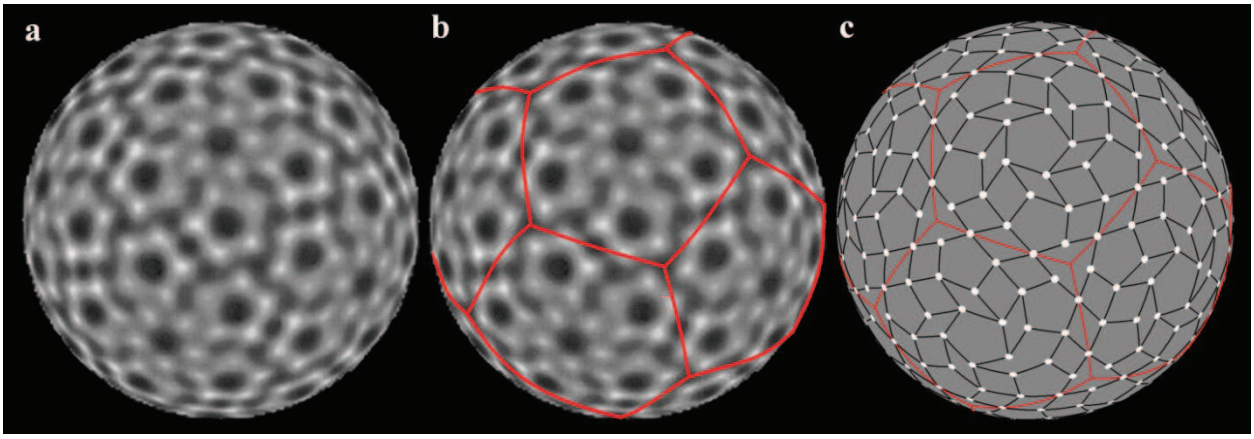


Figure 3. Organisation de protéines dans une capside du virus de Papillome Bovin (BPV). (a) Distribution de la densité de protéines obtenue expérimentalement [6]. (b) Superposition de la structure expérimentale du virus BPV avec un dodécaèdre sphérique. (c) Quasiréseau idéalisé dont les noeuds coïncident avec les maxima de densité de protéines.

La classification géométrique d'un grand nombre de capsides virales peut re faite sur la base de patron d'un icosaèdre, en remplissant simplement les faces triangulaires de ce patron par un motif de protéines périodique hexagonal [7]. Cependant, il existe toute une série de familles de virus exceptionnelles qui montrent l'ordre local pentagonal de l'organisation de protéines. L'un de virus de ce type appartenant à la famille de Papovavirus est présentée sur la Fig. 3. Notons que l'ordre pentagonal de distribution de sous-unités protéiques est parfaitement compatible avec les axes pentagonaux globaux de la symétrique icosaédrique de capside, et les défauts topologiques se retrouvent dans ce cas là pas dans les sommets d'icosaèdre, mais dans les 20 points isolés qui coïncident avec les axes globaux d'ordre 3. Ce fait implique que, 1) pour la compréhension des particularités de l'organisation de protéines dans ce cas là, la distribution doit être analysée de point de vue de la géométrie de dodécaèdre, et non pas d'icosaèdre ; 2) les propriétés mécaniques et la forme extérieure de la capside auront des différences importantes par rapport à celles des capsides avec l'ordre hexagonal.

Considération de la distribution dans le cadre de géométrie de dodécaèdre conduit à la partition de la capside en 12 pentagones sphériques (Fig. 3b), dont les sommets coïncident avec les sommets du dodécaèdre inscrit dans une sphère. La projection du quasiréseau idéalisé (présenté sur la Fig. 3,c) sur la surface d'un dodécaèdre superpose parfaitement les positions de protéines avec les nœuds du pavage plan de symétrie pentagonale. Les faces du dodécaèdre ainsi obtenu sont décorées de façon tout-à-fait identique par des pentagones, losanges étroits et losanges larges. Les figures de décoration sont strictement identiques à celles décrites dans le Chapitre 2 ci-dessus pour les quasiréseaux chiraux. Les défauts de l'ordre pentagonal forment des triangles équilatéraux avec les centres situés aux sommets du dodécaèdre. L'analyse similaire d'une série d'autres virus de la famille

de Papovavirus donne les mêmes résultats géométriques, ce qui confirme le fait que la géométrie dodécaédrique représente une caractéristique commune de cette famille de virus.

Cette analyse géométrique montre que les protéines situées sur la même face pentagonale du dodécaèdre forment un réseau pentagonale bi-dimensionnel. Le quasiréseau correspondant possède 5 translations (les côtés du pentagone central, ou, la même chose, les côtés de n'importe quelle figure du pavage considéré) qui sont équivalente de point de vue orientationnel (elles sont permutables par l'axe d'ordre 5). Notons également que ces translations sont également parallèles aux arrêtes du dodécaèdre (voir Fig. 4). En plus, dans toutes les 12 faces pentagonales du dodécaèdre les côtés du chaque élément structural (pavé, i.e. figure constituant le pavage) sont parallèles aux axes d'ordre 2 de la symétrie icosaédrique globale de capside. Par conséquent, les 12 quasiréseaux plans dans les faces du dodécaèdre constituent les éléments d'un quasiréseau tri-dimensionnel à faces centrées de symétrie icosaédrique. Le quasiréseau tri-dimensionnel rend tous les 12 quasiréseaux plans orientationnellement équivalents. Le quasi-réseau tri-dimensionnel correspondant possède certaines propriétés proches de celles de quasiréseaux classiques des alliages métalliques, mais également celles des quasiréseaux découverts récemment dans la matière molle, dans les systèmes micellaires et polymériques. Et cela, malgré le fait que les protéines forment les quasiréseaux bi-dimensionnels sur les surfaces de topologie sphérique non-conventionnelle.

Notons, cependant, que le « nanocristal » de capside du virus considéré montre certaines caractéristiques particulières, très inhabituelles pour les quasicristaux classiques. Ces particularités sont intimement liées à la symétrie de protéines individuelles constituant la capside. Le quasiréseau bi-dimensionnel dans chaque face possède 2 propriétés uniques dans son genre : a) les axes globaux ainsi que les axes locaux de symétrie du quasiréseau viral ne passent pas par des nœuds du quasiréseau ; b) le quasiréseau viral est chiral. La première propriété est extrêmement rare tandis que la deuxième est complètement inédite. Grâce à ces

deux propriétés remarquables, les molécules de protéines, qui ne possèdent aucune symétrie propre, peuvent occuper les nœuds du quasiréseau (voir Fig. 3) et non pas les positions au voisinage de nœuds, comme c'est le cas des capsides avec l'ordre local hexagonal [7]. D'autres particularités du quasicristal viral sont dues à sa géométrie inhabituelle. Premièrement, la structure quasicristalline plane est située dans chaque face du dodécaèdre de telle façon qu'elle assure la superposition parfaite des structures appartenant aux faces adjacentes sur les arrêtes du dodécaèdre. Le « collage » des faces adjacentes le long de leur arrête commune conduit à une tout petit ajustement de structure sans briser la symétrie du quasiréseau. Deuxièmement, dans les capsides virales la courbure locale est différente de zéro, et les faces de capside ne sont pas planes. Ce fait implique une déformation de courbure (« bending ») supplémentaire par rapport au polyèdre aux faces planes, qui change les distances entre les nœuds du quasiréseau sur les faces courbées par rapport à celles dans les faces planes. Malgré ces particularités inhabituelles, il est possible d'analyser et comprendre l'organisation de protéines dans le nanocristal viral considéré dans le cadre de la théorie classique des quasicristaux, en généralisant certaines notions de base. La chiralité du quasiréseau, aussi bien que la faible restructuration (l'ajustement) de l'ordre quasicristallin peut être décrite dans le cadre de physique des quasicristaux grâce à l'introduction du champ de déformation phason non-linéaire de basse énergie. La déformation élastique habituelle (déformation phonon) **u**, qui résulte de la restructuration de capside, est couplée dans le cas considérée à la déformation phason **v**, et joue le rôle important dans le processus de formation de la structure du nanoquasicristal viral.

Quand **u** ainsi que **v** varient dans le volume du système de façon homogène l'énergie libre (4) reste invariante. La variation inhomogène de ces deux champs engendre une déviation de l'énergie (4) de sa valeur initiale. La variation inhomogène de **u** correspond à une déformation élastique classique. A son tour, la variation inhomogène de **v** conduit à une déformation qui s'appelle phason. L'apparition du champ **v** dans le deuxième membre de l'équation (9) est liée au fait

que la symétrie ponctuelle qui était interdite dans un réseau cristallin tri-dimensionne, devient permise dans l'espace de dimension superieure. La densité de l'énergie élastique phonon-phason d'un quasicristal est exprimée comme une fonction invariante de dérivées spatiales des deux champs **u** et **v** [3] et prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} F=&\frac{1}{2}\lambda\varepsilon_{ii}\varepsilon_{ii}+\mu\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}+\frac{1}{2}K_1(\partial_i v_j)(\partial_i v_j)+K_2\big((\partial_x v_x)(\partial_y v_y)-(\partial_y v_x)(\partial_x v_y)\big)+\\ &+K_3\big[(\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy})(\partial_x v_x+\partial_y v_y)+2\varepsilon_{xy}(\partial_x v_y-\partial_y v_x)\big]+\\ &+K_4\big[2\varepsilon_{xy}(\partial_x v_x+\partial_y v_y)-(\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy})(\partial_x v_y-\partial_y v_x)\big] \end{aligned} \quad , \qquad (13)$$

où $\varepsilon_{ij}=(\partial_j u_i+\partial_i u_j)/2$ et à condition d'absence de dislocations le terme caractérisé par la constante élastique K_2 est identiquement nul. La seule condition qui définie la forme des opérateurs différentiels faisant partie le l'énergie (13) c'est leur invariance par rapport au groupe de symétrie C_{10v}. Cependant, l'analyse plus détaillée montre que le terme caractérisé par n'est pas invariant par rapport à tous les éléments du groupe C10v, mais devient invariant dans un quasicristal chiral possédant la symétrie C5 (ou C_{10}). Dans le cas achiral de symétrie C_{10v}, ce terme est pseudo-scalaire.

Dans le nanoquasicristal viral les champs **u** et **v** deviennent inhomogènes mais leurs dépendances des coordonnées restent faibles. L'analyse précédente dans le cadre de géométrie d'icosaèdre montre que la courbure (« bending ») des faces planes de l'icosaèdre engendre la dépendance du champ **u** des coordonnées **u**(**r**) tandis que le champ de déformation phason v(r) résulte du « collage » des faces adjacentes et de la chiralité de l'ordre quasicristallin dans une capside virale. Nous présentons la forme explicite des champs **u**(**r**) et **v**(**r**) ci-dessous.

La correspondance parfaite entre le patron d'un dodécaèdre et la distribution de protéines est atteinte quand les axes de symétrie d'ordre 2 sont situés aux milieux des arrêtes de faces pentagonales du patron (voir Fig. 4,d). L'introduction des axes d'ordre 2 conduit à une déformation phason nonlinéaire très simple $\mathbf{v}^0 = \mathbf{v}^0(\mathbf{r})$ qui préserve la symétrie du réseau non-déformé. Cette déformation conduit, à son tour, à une commutation corrélée de dix nœuds les plus proches des frontières de faces du dodécaèdre (voir les zones hachurées sur le Fig. 4,a et 4,b). Par

ailleurs, les axes d'ordre 2 qui apparaissent dans le patron sont directement liés dans l'espace E à 5 dimensions avec la superposition de l'inversion et de la translation <5,5, -1, -2, -1> (ainsi que les autres translations appartenant à la même étoile et équivalentes orientationnellement à celle-ci). Chaque translation de ce type peut être facilement calculée en utilisant le patron d'icosaèdre. Elle est donnée par la somme des coordonnées 5-dimensionnelles des deux positions qui se trouvent sur la même arrête du dodécaèdre (frontière de la face dans le patron, voir Fig. 4b).

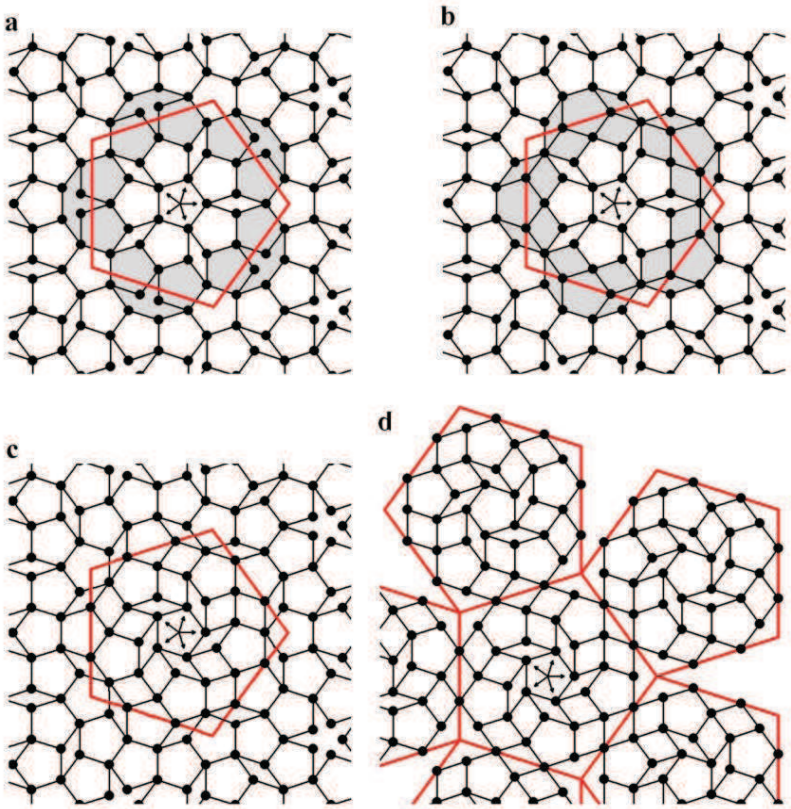


Figure 4. L'ordre quasicristallin pentagonal dans le patron d'icosaèdre qui correspond à la distribution de protéines dans le virus de Papillome Bovin. Les protéines sont présentées par des cercles pleins. Les faces du dodécaèdre considéré sont présentées par des grands pentagones rouges. Cinq vecteurs situés au centre du pentagone correspondent aux vecteurs de translation de base $\mathbf{a}_i$. (a) Quasiréseau pentagonal de Penrose classique. (b) Quasiréseau après l'action du champ de déformation phason responsable de la corrélation de l'ordre penta-gonal dans les faces adjacentes du dodécaèdre. La commutation résultante des positions de nœuds est montrée dans la zone hachurée. (c) Forme finale du quasiréseau après l'action du champ de déformation phason. (d) Patron du dodécaèdre décoré avec du quasiréseau pentagonal chiral (6 faces du patron sur 12 sont présentées sur cette figure). Le dodécaèdre obtenu par le « pliage » du patron et « collage » des arrêtes correspond parfaitement à la distribution de protéines du virus de Papillome Bovin.

Le champ de déformation phason $\mathbf{v}^0$ responsable de la corrélation des faces du dodécaèdre peut être facilement déduit dans le cadre de la théorie d'élasticité des quasicristaux. La densité de l'énergie élastique harmonique d'un quasicristal pentagonal [3] contient deux fonctions invariantes des premières dérivées d'un champ de déformations phason quelconque $\mathbf{v}(\mathbf{r})$:

$J_1=(\partial_x v_x)^2+(\partial_y v_x)^2+(\partial_x v_y)^2+(\partial_y v_y)^2$ et $J_2=(\partial_x v_x)(\partial_y v_y)+(\partial_y v_x)(\partial_x v_y)$. La fonctionnelle de l'énergie élastique :

$$F=\int_S \left(K_1 J_1(v)+K_2 J_2(v)\right)dS \tag{14}$$

est minimisée dans chaque face du dodécaèdre en tenant compte des conditions aux limites qui expriment le « collage » corrélé des faces adjacentes. Plus précisément, sur la frontière commune de deux faces l'intégrale de chemin du produit scalaire ($\mathbf{v}\mathbf{v}^0$) doit être égale à l'intégrale de $(\mathbf{v}^0)^2$ le long de la même frontière. Pour simplifier le calcul nous remplaçons la face pentagonale S par un cercle contenant les mêmes nœuds du quasiréseau que la face. Les constantes K_1 и K_2 qui figurent dans l'équation (14) sont les constantes élastiques du quasicristal pentagonal. Le problème variationnel ainsi formulé possède une solution exacte :

$$v_x^0 = \alpha(y^2-x^2);\ v_y^0 = 2\alpha xy \tag{15}$$

oùle paramètre α est, soit une constante (dans le cas le plus simple), soit une fonction arbitraire de la distance $r=\sqrt{x^2+y^2}$ de la distance du centre de la face du dodécaèdre.

Pour tenir compte d'autres particularités du nanoquasicristal de Papovavirus considérons deux autres sources de déformation dans ce système, à savoir la déformation phason chirale et la déformation de courbure (« bending »). Montrons que dans le quasiréseau chiral ces deux déformations deviennent couplées. Dans le quasicristal pentagonal chiral la densité d'énergie libre élastique contient un terme supplémentaire par rapport à celle des quasicristaux achiraux. C'est le pseudoscalaire du groupe de symétrie C_{5v}, qui devient invariant dans le quasicristal chiral avec la symétrie C_5. La situation de ce type est bien connue dans la théorie de cristaux liquides chiraux. L'énergie libre de Frank-Oseen dans un cristal liquide chiral (cholestérique) contient un terme supplémentaire (**n curl n**) linéaire en fonction des premières dérivées du directeur **n**. Cependant, contrairement au cas de cholestérique, le quasicristal pentagonal chiral ne contient pas de termes purement phasons. En effet, le groupe de symétrie C_5 interdit l'existence d'invariants ne contenant que les premières dérivées du champ **v**. Il ne permet que les termes invariants qui sont linéaires en premières dérivées des deux champs **u** et **v** à la fois:

$$J_3=(\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy})(\partial_y v_x-\partial_x v_y)+2\varepsilon_{xy}(\partial_x v_x-\partial_y v_y)\ , \tag{16}$$

ici ε_{ij} – sont des composantes du tenseur de rang 2 de déformation habituelle (de type phonon). Cet invariant exprime le couplage élastique inhomogène des sous-systèmes phonon et phason du quasicristal pentagonal chiral. Grâce à ce couplage la déformation inhomogène qui résulte de la courbure (« bending ») d'une capside est intimement liée à la déformation phason chiral dans le système considéré. Par conséquent, en calculant le tenseur de déformation habituelle pour la déformation de courbure et en minimisant nous pouvons obtenir l'expression du champ de déformation phason qui rend le quasicristal chiral. Pour simplifier le calcul supposons que la déformation de courbure est radiale. Dans ce cas là, les coordonnées **R** du point sur un segment sphérique de rayon R ont une relation suivante avec les coordonnées <*x,y,h*> de projection de ce point sur la face plane située à la distance *h* le long de l'axe Z :

$$R=\frac{R}{\sqrt{x^2+y^2+h^2}}<x,y,h>\ , \tag{17}$$

Le tenseur de déformation s'exprime alors comme $\varepsilon=\frac{1}{2}(M_s-M_p)$ où

$$M_s=\frac{R^2}{(x^2+y^2+h^2)^2}\begin{bmatrix} y^2+h^2 & xy \\ xy & x^2+h^2 \end{bmatrix} \tag{18}$$

est le tenseur métrique du segment sphérique considéré, et $\mathbf{M}_p$ est le tenseur métrique d'un plan (i.e. matrice identité). La forme explicite du terme de couplage est obtenue ensuite par une substitution du tenseur de déformation dans l'équation (16). Selon les données expérimentales [6] la capside du virus de Papillome Bovin possède une forme intermédiaire entre une forme sphérique et la forme polyédrique facettée. Ce fait traduit la faible valeur de courbure de cette capside, $R \gg R_{cap}$, où R_{cap} est le rayon de la capside. Ceci est équivalent à la relation $h \approx R$. En développant le terme de couplage (16) en série et en ne gardant que les termes de premier ordre en <x,y> on obtient :

$$J_3=\frac{(x^2-y^2)(\partial_y v_x-\partial_x v_y)+2xy(\partial_x v_x-\partial_y v_y)}{2R^2} \tag{19}$$

Finalement, l'énergie élastique qui tient compte de toutes les particularités de l'ordre quasicristallin chiral du « nanoquasicristal » viral est donnée par l'expression :

$$F=\int_S \left(K_1 J_1(v)+K_2 J_2(v)+K_3 J_3(v)\right) dS \qquad (20)$$

L'énergie (20) est minimisée avec les conditions aux limites qui apparaissent grâce au « collage » des faces du dodécaèdre le long de ces arrêtes, décrites précédemment pour la minimisation de l'énergie (15). La troisième constante K_3 dans cette expression est une constante élastique du couplage chiral phonon-phason. Il est remarquable, que même dans ce cas assez complexe, le problème variationnel ainsi formulé possède une solution exacte :

$$v_1^0=\alpha(y^2-x^2)+\beta(y^3/3-x^2 y); \quad v_2^0=2\alpha xy+\beta(x^3/3-x y^2) \qquad (21)$$

Les équations (21) expriment le champ complet de déformation phason dans un « nanoquasicristal » viral. La composante chirale du champ (21) dépend du paramètre β. La valeur de β est déterminée par les valeurs des constantes K_1, K_2 et K_3, et du rayon R: $\beta=\frac{K_3}{6R^2(2K_1+K_2)}$. L'énergie minimale correspondante d'une face de dodécaèdre prend la forme suivante :

$F_0=\frac{r_0^4\pi\left(96R^4\alpha^2K_1^2-24R^4\alpha^2K_2^2-r_0^2K_3^2\right)}{12R^4(2K_1+K_2)}$, où r_0 - est le rayon efficace de la face.

Une substitution directe du champ de déformation phason (21) dans l'équation (9) qui définie les coordonnées perpendiculaires donne (ensemble avec l'équation (8)) une méthode explicite de calcul de positions de protéines dans la capside. La structure de capside calculée selon la méthode proposée est en parfaite correspondance avec la distribution expérimentale de densité de protéines dans la capside de virus de Papillome Bovin (Fig. 3) dans un domaine étendu des valeurs de α et β. Par exemple, pour $\alpha\approx0.03$ la valeur de β se trouve dans l'intervalle [0.0015-0.012], pour $\alpha\approx0{,}024$ la valeur de la composante chirale du champ est proche $\beta\approx0.009$. La structure chirale résultante est présenté sur la Fig. 4,c.

Dans le **Chapitre quatre** de la thèse le concept physique mis à la base de construction des capsides virales de la famille de Papovavirus est généralisé et

réuni avec le concept proposé précédemment pour expliquer la formation de petit virus dans le cadre de la théorie de Landau de cristallisation [8].

Dans le modèle appliqué à la capside de virus de Papillome Bovin les protéines se trouvent dans les nœuds du quasiréseau. Cette restriction diminue considérablement le nombre de conformations possibles de la protéine de capside. Les protéines dans ce modèle ont des relations assez semblables avec ses voisines, par conséquent elles vérifient certain principe de quasi-équivalence.

Le principe de quasiéquivalence permet d'expliquer le fait que les capsides avec l'organisation quasicristalline d'une part et contenant plus que 72 pentamères d'autre part n'existe pas dans la nature. En effet, dans les capsides formées par 72 pentamères les protéines forment trois types d'éléments structuraux (« tiles » ou pavés), tous extrêmement symétriques : un pentagone et deux losanges différents. Mais le pavage quasicristallin pentagonal infini avec la même symétrie contient également d'utres éléments structuraux, telles que des étoiles à 5 branches et, parfois, des étoiles tronquées. Donc, pour les capsides contenant plus que 360 protéines ces éléments supplémentaires devraient apparaître sur les faces du polyèdre de capside, en diminuant ainsi le degré de quasiéquivalence.

Notons que dans le cas général la partition de la surface d'une sphère en plusieurs types de pavés (« tiles ») avec les longueurs de côtés (presque) égales est un problème mathématique extrêmement complexe. Les deux faits suivants simplifient la construction des partitions les plus simples, contenant le nombre très limité de pavés (« tiles »). Premièrement, nous ne considérons que les pavages sphériques invariant par rapport au groupe de symétrie I de toutes les rotations d'un icosaèdre. Deuxièmement, les coordonnées approchées des pavages en constructions sont connues, elles sont données par les positions de centres de masse des molécules de protéines. A cause de leur asymétrie les molécules de protéines ne peuvent pas occuper les positions sur les directions symétriques du groupe I, par conséquent chaque pavage peut être caractérisé par un nombre entier N bien défini. Le pavage correspondant contient 60N nœuds. Les sommets du pavage se trouvent sur la surface d'une sphère, cela limite le nombre d'équations

qui déterminent les coordonnées des sommets du pavage avec *N* fixe à *2N* équations seulement. Les positions approchées des centres de masse de protéines connues de l'expérience est une bonne première approximation pour les solutions des *2N* équations mentionnées ci-dessus. Si les équations possèdent des solutions exactes proches de celles utilisées comme première approximation le pavage correspondant possède la symétrie *I* recherchée.

Dans ce paragraphe nous construisons les six premiers pavages sphériques les plus simples (N=1,2,3,3,4,6) avec la symétrie icosaédrique *I*, et qui correspondent aux structures de virus bien connues (voir Fig. 5, première colonne de gauche). Le premier, le quatrième et le cinquième capside considérés sont conformes à la théorie géométrique de Caspar et Klug, basé sur l'interprétation de la structure de capsides en terme de patron d'icosaèdre. Dans cette théorie les faces triangulaires sont décorées avec du motif hexagonal. Le troisième et le sixième capsides considérés possède une organisation structurale tout à fait différente. Dans la colonne centrale (premières cinq lignes) nous avons présenté les positions de centres de masse de protéines dans la première approximation. Dans la sixième ligne les taches claires correspondent directement aux maxima de la fonction de densité de la distribution expérimentale de protéines. Leurs coordonnées peuvent être choisies comme des solutions approchées des équations considérées. Dans la dernière colonne à droite on trouve les pavages idéalisés définis par les *2N* équations. *2N-1* équations de ce type sont déduites de l'égalité de 2N côtés non-équivalents du quasiréseau, indiqués sur la Fig. 5 par des lignes épaisses. La dernière 2N-ème équation du système est obtenue de façon suivante : i) dans le cas de trois premières capsides avec *N=1,2,3* elle est définie par la présence dans le pavage du losange étroit avec l'angle $\pi/5$ au sommet ; ii) dans la quatrième capside avec *N=3* elle est définie par la présence de l'hexagone régulier autour de l'axe global d'ordre 3, et par conséquent par l'égalité de deux angles sphériques de cet hexagone *a priori* non-équivalents par la symétrie globale d'icosaèdre. Dans le cas *N=4*, il est impossible de rendre régulier l'hexagone situé autour de l'axe global d'ordre 2, il manque de degrés de liberté indépendants. La dernière équation du

système est obtenue dans ce cas là par une condition d’égalité de deux seulement des angles sphériques de cet hexagone. Dans le cadre de la même approche de pavages il est possible de décrire également la structure de capside de Papillome Bovin. L'ensemble des 12 équations qui décrivent les positions de protéines est partagé en deux groupes. Le premier groupe qui contient 10 équations est défini par l' égalité des longueurs de 11 arrêtes non-équivalentes du pavage considéré. Le deuxième groupe est défini par l'égalité de trois angles sphériques différents à l'intérieur d'un de pentamères de la capside, à l'exception des pentamères situés aux milieux des côtés de pentagones sphériques.

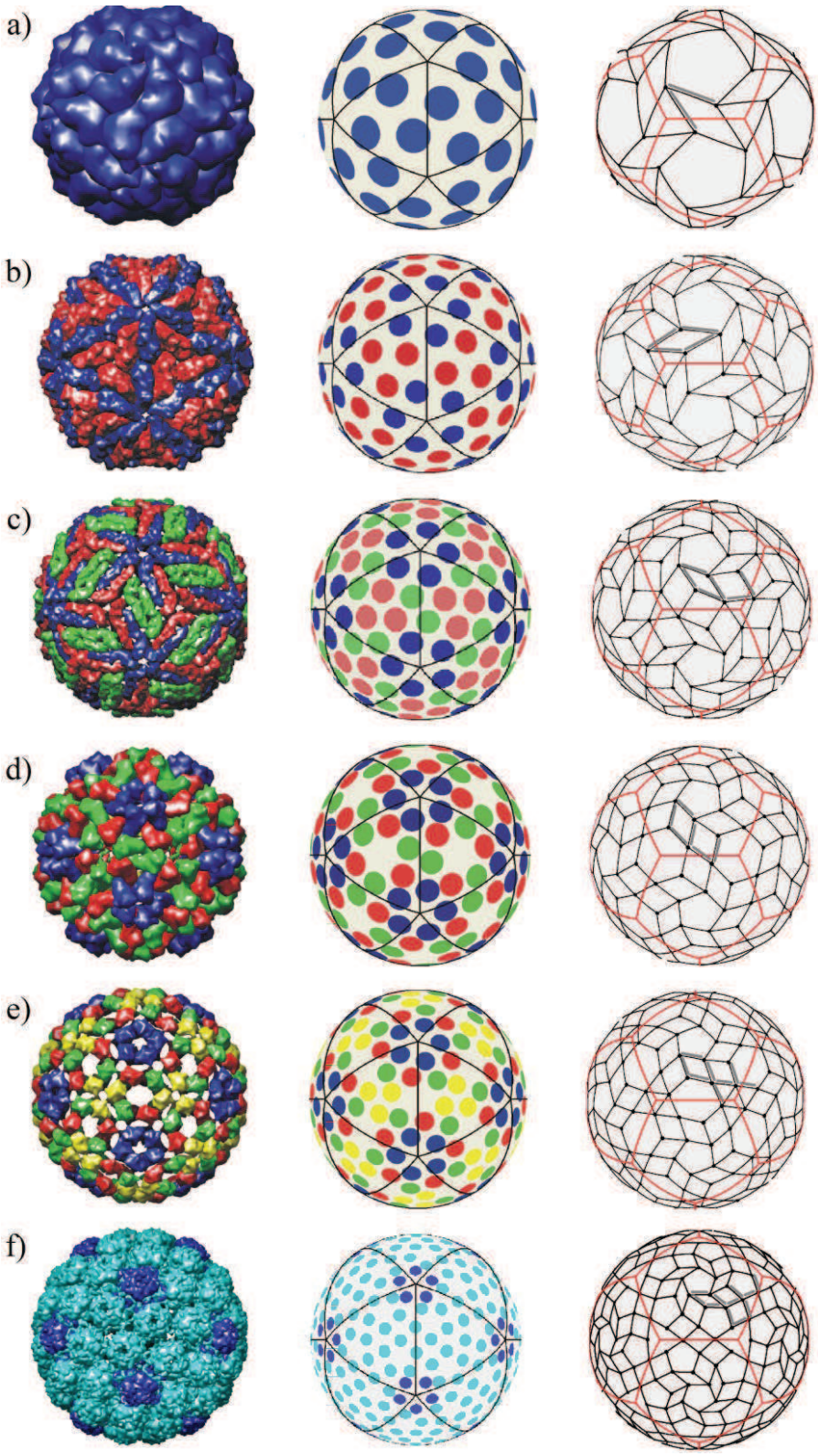


Figure 5. Structures des capsides de petits virus et les pavages sphériques réguliers de symétrie icosaédrique *I*. Les capsides de virus présentées : Satellite de Mosaique du Tabac N=1 (a), virus avec N=2 (b), virus de Dengue N=3 (c), virus Cowpea Chlorotic Mottle avec N=3 (d), virus Sindbis N=4 (e), virus de Papillome Bovin avec N=6 (f). Les pavages sont construits de telle façon que leurs arrêtes présentées par des segmets sphériques ont la même longueuer.
Un sous-ensemble des arrêtes non-équivalentes par symétrie est présenté en gras. Les arrêtes (présentées en rouge) de la partition d'une sphère par la symétrie icosaédrique (tesselation icosaédrique ou tesselation de Möbius) sont rajoutées à cette figure pour faciliter la discussion des résultats.

La série de pavages sphériques obtenue ici grâce aux considérations uniquement géométriques basées sur le principe de quasi-équivalence, peut être déduites par une autre méthode basée sur des considérations physiques. Notons que tous les pavages ainsi obtenus consistes des éléments structuraux qui forme un ensemble bien limité. Il sont notamment des pentagones, des losanges étroits et des

losanges larges. Les éléments structuraux qui brisent la symétrie du motif et qui possède une forme différente de celles-ci sont toujours situés dans les pavages considérés autour des axes d'ordre 3. Au voisinage des axes d'ordre 5, l'organisation de tous les 6 pavages est tout à fait semblable. Elle contient un pentagone entouré des losanges disposés de façon chirale et préservant l'axe d'ordre 5. Cette analyse suggère que les 5 premiers pavages de la Fig. 5 peuvent être obtenus grâce à l'analyse basée sur le patron d'un dodécaèdre, comme c'a été le cas de la capside de Papillome Bovin (également représentée sur la Fig.5). Pour cela le patron de dodécaèdre est décoré de façon chirale par le pavage de Penrose pentagonal restructuré. La théorie de l'auto-assemblage des structures de ce type là a été considérée dans le Chapitre deux de la présente thèse.

Les expressions (8-9) complétées par la relation (21) pour le champ **v**(r), obtenue dans le Chapitre trois, constituent une méthode de calcul explicite des positions dans le quasiréseau chiral (voir Fig. 6) qui est tout à fait appropriée à la construction de capsides de petits virus. Toutes ces structures peuvent être facilement obtenues des patrons dodécaédriques. Les façons de découper les faces pentagonales du patron dodécaédrique dans le quasiréseau pentagonal pour toutes ces structures sont présentées sur la Fig. 6. Le fait que le quasiréseau pentagonal chiral est le même pour toutes les structures est remarquable, et de premier point de vue est étonnant. Il peut être expliqué par une tendence des capsides, quelque soit le nombre de molécules de protéines la constituant, de former des motifs chiraux très semblables au voisinage de l'axe d'ordre 5. L'organisation structurale correspondante est très logique de point de vue de géométrie. La conjugaison de cinq pentamère dans le même plan avec le sixième pentamère central n'est possible que grace à l'ensemble de losanges étroits entourant le pentamère central. La conjugaison du pentagon centrale et des losanges larges ne peut pas conduire à un pavage constitué de mêmes éléments structuraux.

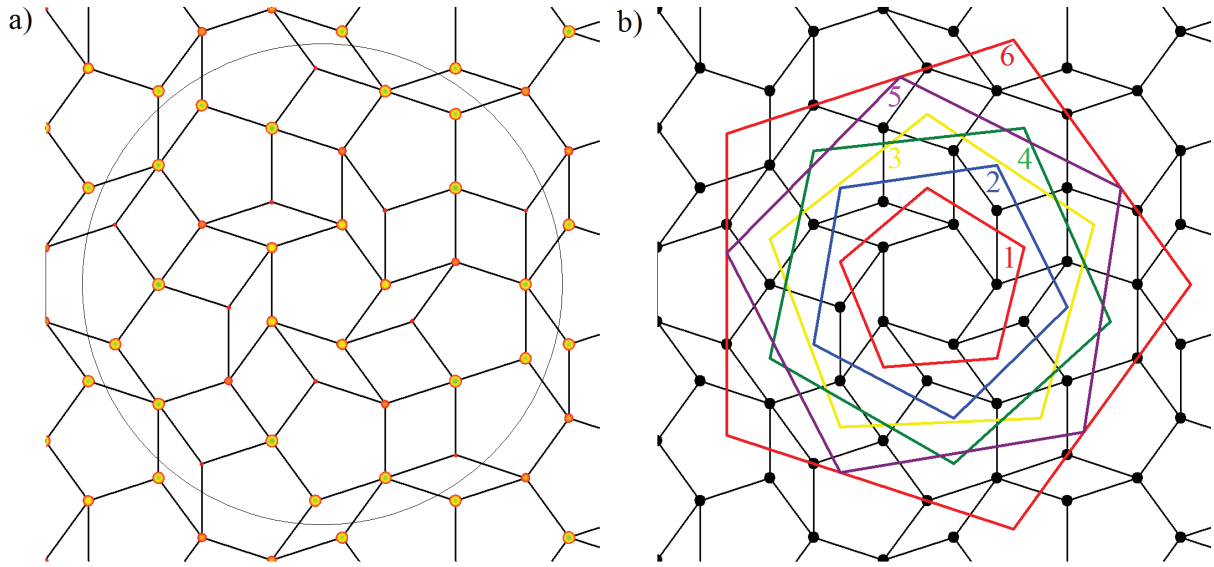


Figure **6.** - Structures des capsides (présentées précédemment sur la Figure 5) dans le cadre de la géométrie dodécaédrique et du pavage quasicristallin. a) Pavage de Penrose pentagonal et la fonction de densité dans la région où $\Delta\rho(\mathbf{r})>3.5\rho_{\Delta}$ après l'action du champ de déformation phason (15), β=0.009; α=0.024; ξ=3. Les valeurs de coefficients α et β, pour lequelles le pavage à l'intérieur du cercle de rayon r_0 coïncide avec le pavage présenté sur la Figure, se trouvent dans une région relativement limitée. Elle coïncident pratiquement avec celle obtenue pour le virus de Papillome Bovin. Les noeuds du pavage sont donnés par les maxima de $\Delta\rho(\mathbf{r})$. b) Les faces pentagonales des patrons dodécaédriques différents sont présentées par des grands pentagons des couleurs différentes. Les notations des pentagones 1) – 6) correspondent aux capsides de virus notées a)-f) sur la Fig. 5.

La Figure 7 montre les patrons de six capsides présentées sur la Fig. 5. Pour une meilleure correspondance à la distribution de protéines, les faces pentagonales du patron d'un dodécaèdre doivent contenir les axes d'ordre 2 dans les milieux des arrêtes (comme c'a été le cas pour la capside de Papillome Bovin). L'apparîtion de ces axes dans le patron est liée aux éléments de l'espace E à 5 dimension tels que les supérpositions de l'inversion et des translations **P** appartenant à la même étoile. Chacune de ces translations peut être déterminée comme une somme des coordonnées pentagonales (**A** et **A′**) de deux sommets adjacents d'une face pentagonale du patron. Le Tableau 1 présente les translations qui correspondent à à chacun des patrons présentés sur la Fig. 7.

Tableau 1. Caractéristiques géométriques des patrons présentés sur la Fig. 7.

	a)	b)	c)	d)	e)	f)
P	2,3,1,0,0	1,3,3,0,-1	3,4,1,-1,-1	1,4,3,0,-2	1,-1,-2,3,5	5,5,-1,-2,-1
A	2,1,0,0,0	1,2,1,-1,0	3,1,0,-1,0	2,2,1,-1,-1	4,1,0,-1,-1	0,5,-1,-2,-1

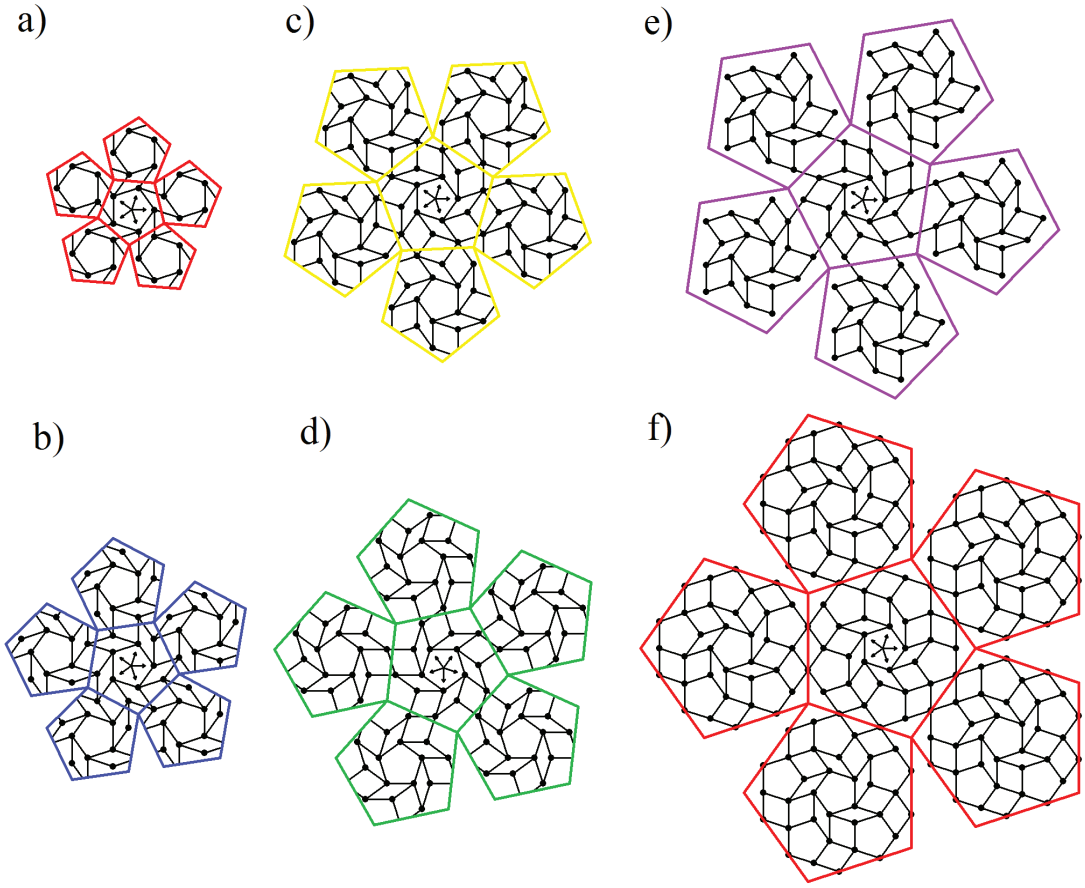


Figure 7. Patrons des six capsides présentées sur la Fig. 6b. Cinq vecteurs indiqués au centre de chaque patron correspondent aux cinq vecteurs de base a_i , donnés par l'équation (8).

Notons que le repliement du patron en un dodécaédre et le flambement (déformation de courbure) suivant du dodécaédre (Figs. 5 et 7) doivent être accompagnés d'une certaine symétrisation des éléments du pavage. Autrement, il est imposible d'obtenir un pavage sphérique qui consiste de l'ensemble minimal d'éléments structuraux et qui vérifie ainsi le principe de quasi-équivalence. Les distances et les angles qui sont égales sur un plan ne les sont plus sur une sphére. Par exemple, le haxamère (Fig. 7,e -> Fig. 5,e) doit devenir régulier, la différence entre les losanges étroits et larges doit pratiquement disparaître au cour du repliement et du flambement suivant (Fig. 7,d -> Fig. 5,d). Néanmoins, le repliement des patrons présentés sur la Figure 7 en dodécaèdres avec le flambement suivant et légère symétrisation des angles du pavage conduit sans aucun doute aux structures de capsides présentées sur la Figure.

L'autre exemple intéressant de l'applicabilité de la méthode du patron dodécaédrique découpé dans le pavage quasicristallin est la capside de virus de

«jumeaux», Maize Streak Virus Geminate Particle (MSV) de la famille de Geminiviridae [9] présentée sur la Fig. 8,b. La capside de ce virus (classée précédemment comme une capside avec N=1) est «double» et «défectueuse», elle est constituée par 22 pentamères formés par 110 protéines. Dans le cadre de la théorie développée dans la présente thèse elle peut être obtenue grâce au patron d'un dodécaédre «double». Chaque face de ce patron «double» est tout à fait identique à celle du patron simple, présenté précédemment sur la Fig. 7,a. Souslignons que la géométrie classique icosaédrique ne permet pas de prévoir la façon de connection de deux capsides avec N=1 en une capside «double» du MSV (qui est pourtant bien spécifique). La géométrie dodécaédrique permet de résoudre ce problème. En collant de dodécaédres de telle façon (Fig. 8,a) qu'ils aient une face commune (qui n'est fait ensuite plus partie de la capside «double») et en tenant compte de la sphéricité (courbure non nulle) de petits virus nous obtenons la structure de capside recherchée (Fig. 8,c).

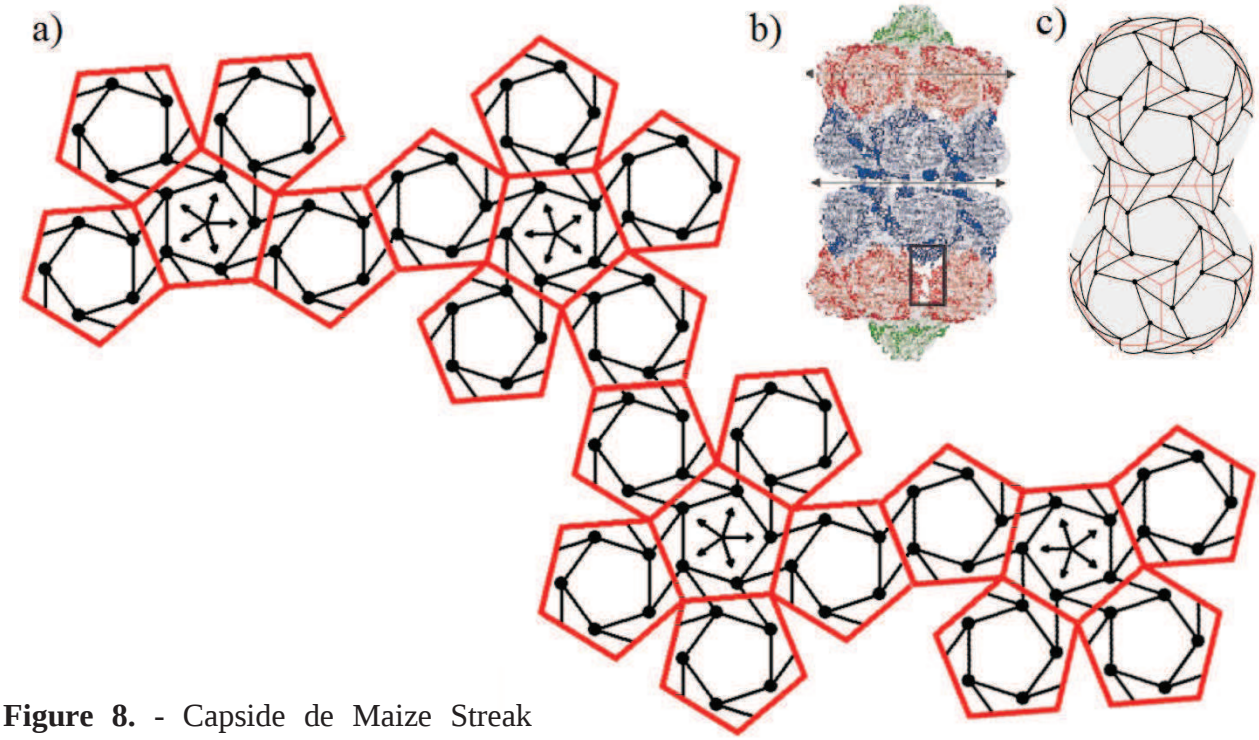


Figure 8. - Capside de Maize Streak Virus Geminate Particle. a) Patron basée sur la géométrie dodécaédrique. b) Structure obtenue expérimentalement. c) Structure d'une capside idéalisée, présentée sous la forme de deux pavages sphériques conjugés.

Le Chapitre Conclusion regroupe **les conclusions et les résultas principaux** du travail présenté:

1. Les quasiréseaux avec la symétrie octogonale et décagonale sont décrits dans le cadre de la théorie de Landau contrainte. La méthode proposée utilise la minimisation de l'énergie libre correspondante en tenant compte des contraintes les plus simples imposées aux positions relatives des unités structurales dans la phase quasicristalline;

2. Il est démontré que les protéines de la capside de virus de Papillome Bovin (et d'autres virus de la famille de Papovavirus) auto-assemblent dans une structure unique chirale quasicristalline caractérisée par l'ordre pentagonale des faces et la géométrie globale dodécaédrique de capside. Le patron du dodécaédre correspondante est un quasiréseau pentagonal. Les protéines asymétriques occupent les noeuds de ce quasiréseau;

3. Nous avons développé le concept de déformation phason non-linéaire dans le cadre de la théorie classique d'élasticité des quasicristaux. Ce concept nous permet de calculer les positions des protéines dans la structure, et expliquer ainsi la formation de capsides de la famille de Papovavirus;

4. Une approche géométrique basée sur les notions de pavages et sur le concept de quasi-équivalence est proposée pour une description de petit virus de topologie sphérique;

1. 5. Une théorie unifiée de formation de structures de petits et moyens virus est proposée. Elle est basée sur la théorie de Landau et la minimisation de l'énergie élastique phonon-phason de l'ordre quasicristallin dans les virus.

Publications principales du candidat

[1] O.V. Konevtsova, S.B. Rochal and V.L. Lorman, Chiral quasicrystalline order and dodecahedral geometry in exceptional families of viruses// Phys. Rev. Lett. 108, 038102 (2012)

[2] O.V. Konevtsova,S.B. Rochal, V.L. Lorman, Unconventional Landau theory of quasicrystalline structure formation//Physics Letters A, Volume 377, Issues 16–17, 1215 (2013)

[3] O. V. Konevtsova, S. B. Rochal, and V. L. Lorman, Landau theory of crystallization and self-assembly of octagonal quasicrystals,// Solid State Phys., Volume 55, 1596 (2013)

[4] O. V. Konevtsova, Theory of chiral quasicristalline tiling construction// Proceedings of the VII-th Scientifique Conference of the basis departments of Southern Scientific Center, Russian Academy of Sciences, April, 11-22, 2011, Rostov-on-Don, Russia

[5] O. V. Konevtsova, Chiral quasicristalline order in capsides of Papovaviruses// Proceedings of the International Conference "Modern Problems of Biology, Nanotechnology and Medicine", Sept. 22-25, 2011, Rostov-on-Don, Russia, p. 145

[6] O. V. Konevtsova, Viral Nanoquasicrystals// Proceedings of the VIII-th Scientifique Conference of the basis departments of Southern Scientific Center, Russian Academy of Sciences, April, 11-26, 2012, Rostov-on-Don, Russia, p. 227

[7] V.L. Lorman, O.V. Konevtsova and S.B. Rochal, Dodecahedral geometry and unconventional order in viruses // 6th International Conference "From Solid State to Biophysics VI" Dubrovnik, Croatia, 2012-06-09

[8] O.V. Konevtsova and S.B. Rochal, Quasicrystalline order in small icosahedral viruses // Proceedings of the International Conference "Nanotechnologies-2012", June 25-29, 2012, Taganrog, Russia, p. 130

[9] O.V. Konevtsova, S.B. Rochal and V.L. Lorman, Chiral quasicrystalline order in exceptional family of viruses// Proceedings of the 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures and the 11th

Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Ural Federal University, Ekaterinburg, August 20 - 24, 2012, p. 175

[10] O.V. Konevtsova, S.B. Rochal and V.L. Lorman, Chiral quasicrystalline order and dodecahedral geometry in exceptional families of viruses// Workshop on Physical Virology, Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics (ICTP) Trieste, Italy, September 24-28, 2012.

[11] V.L. Lorman, O.V. Konevtsova and S.B. Rochal, Dodecahedral geometry and unconventional order in viruses// Workshop on Physical Virology, Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics (ICTP) Trieste, Italy, September 24-28, 2012.

[12] O.V. Konevtsova, S.B. Rochal and V.L. Lorman, Chiral quasicrystalline order and dodecahedral geometry of small virus capsids// Proceedings of the XLVII School on Condensed Matter Physics, S. Peterburg, Russia, 2013, p. 59

[13] O.V. Konevtsova, S.B. Rochal and V.L. Lorman, Interpretation of virus unconventional order in the frame of classical elasticity theory of quasicrystal //International Symposium on Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications PHENMA2013, Kaohsiung, Taiwan, June 5-8, 2013, p. 152

[14] O.V. Konevtsova, S.B. Rochal and V.L. Lorman. Virus capsids in the frame of quasicrystal elasticity theory // International Summer School Fundamental Problems in Statistical Physics XIII, Leuven, Belgium, June 16-29, 2013.

Chiral Quasicrystalline Order and Dodecahedral Geometry in Exceptional Families of Viruses

O. V. Konevtsova,[1,2] S. B. Rochal,[1,2] and V. L. Lorman[2]

[1]*Faculty of Physics, Southern Federal University, 5 Zorge str., 344090 Rostov-on-Don, Russia*

[2]*Laboratoire Charles Coulomb, UMR 5221 CNRS and Université Montpellier 2, pl. E. Bataillon, 34095 Montpellier, France*

(Received 23 June 2011; published 19 January 2012)

On the example of exceptional families of viruses we (i) show the existence of a completely new type of matter organization in nanoparticles, in which the regions with a chiral pentagonal quasicrystalline order of protein positions are arranged in a structure commensurate with the spherical topology and dodecahedral geometry, (ii) generalize the classical theory of quasicrystals (QCs) to explain this organization, and (iii) establish the relation between local chiral QC order and nonzero curvature of the dodecahedral capsid faces.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.038102 PACS numbers: 87.15.bk, 61.44.Br, 61.50.Ah, 62.23.St

The entry of a virus into a host cell depends strongly on the protein arrangement in a capsid [1], a solid shell composed of identical proteins, which protects the viral genome from external aggressions. In spite of a certain similarity in organization between capsid structures and classical crystals, the generalization of solid state physics concepts taking into account specific properties of proteins has started only quite recently [2]. Almost all works devoted to the physics of viruses with spherical topology postulate as an initial paradigm the existence of a local hexagonal order of protein positions [3,4]. Indeed, a large number of spherical viruses with global icosahedral symmetry show this type of organization. Cryomicroscopy data confirming this fact [5] gave rise to capsid structure models based on the relation between the order in a plane hexagonal lattice and the geometrical properties of an icosahedron (or more complex polyhedra belonging to the icosahedron family). Pioneering models in the field use the commensurability between the plane hexagonal lattice and the plane nets of these polyhedra [3]. Among the direct consequences of the local hexagonal order hypothesis there are (i) drastic selection rules limiting the number of proteins and their environments in a capsid [3,4], and (ii) location of topological defects of the hexagonal (or hexatic) order in the vicinity of fivefold axes of the global icosahedral symmetry. The latter property has allowed the authors of Ref. [6] to argue that faceting of large viruses is caused by a buckling transition associated with the 12 defects of fivefold symmetry [7]. However, there exist exceptional families of viruses (e.g., papovaviruses of papilloma and polyoma families) which show a local pentagonal order of capsid proteins [see Fig. 1(a)] and not a hexagonal one [8]. For these families, the principles of organization, defect formation, and mechanical properties (including faceting) remain uncovered.

The present Letter aims to give a clear-cut explanation of the unusual pentagonal protein arrangement in viral capsids from the viewpoint of solid state physics, namely, quasicrystal (QC) theory. We show that the systems considered represent the first example of matter organization in nanoparticles, in which the regions with a *chiral pentagonal quasicrystalline* order of protein positions are arranged in a structure commensurate with the spherical topology and *dodecahedral geometry*. We also establish the relations between the elastic properties of these unconventional QC regions and the unusual structure and geometry of the resulting capsid.

The capsids under consideration are constituted by $60M$ proteins, where $M = 6$, the number which is forbidden by the classical selection rules [3]. In addition, the structures show no fivefold defects. Pentagonal order being perfectly compatible with global fivefold symmetry axes of the capsid, its topological defects find themselves in *20 isolated points of threefold symmetry* instead. This fact suggests that structural peculiarities of these capsids correspond to a dodecahedron geometry and not an icosahedron one. Consequently, their mechanical properties and faceting mechanisms are also related to the dodecahedron geometry.

Figure 1(a) shows an experimental protein density map in a capsid of bovine papilloma virus (BPV) [8]. The maxima of intensity (centers of clear circles) correspond to positions of protein centers. The BPV density distribution is not compatible with the tessellation of a sphere in 20 spherical triangles, usually used in structural virology to classify protein distributions with hexagonal order. Instead, we divide a sphere into 12 spherical pentagons [Fig. 1(b)]. The vertices of the tessellation obtained coincide with the vertices of the dodecahedron inscribed in the sphere. In Fig. 1(c) the protein center positions are presented on a spherical surface and connected by lines of approximately equal length. Being projected on the dodecahedron surface, protein positions occupy the nodes of extremely regular plane tiling with local pentagonal symmetry. All edges connecting the nodes of the plane tiling become exactly equal in length. The dodecahedron faces are decorated with the same tiles (equal regular pentagons, thin and thick rhombuses) and in exactly the same way. These properties

 © 2012 American Physical Society

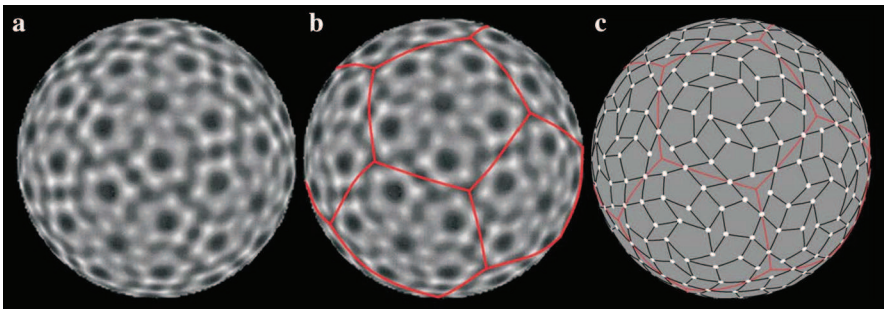


FIG. 1 (color online). Protein locations in a capsid of bovine papilloma virus. (a) Experimental protein density map. (b) Superimposition of the protein density map with a dodecahedral tessellation of the sphere. (c) The idealized quasilattice of protein density maxima.

make proteins in the capsid *quasiequivalent* [3], and, consequently, minimize the number of different protein conformations necessary for the capsid self-assembly [9]. *The defects* of the pentagonal order form equilateral triangles with the centers located *in the dodecahedron vertices* [Fig. 1]. This interpretation is in sharp contrast with all existing approaches (including the approach in terms of tilings developed in [10]) to the BPV structure. Nevertheless, a similar analysis that we performed in a whole series of papovaviruses (experimental density distributions were taken from [11]) confirmed that dodecahedral geometry (and not only pentagonal order) is common for capsids of this family.

Indeed, in each pentagonal face of the dodecahedron the nodes occupied by proteins belong to the same plane pentagonal quasilattice [12] (though the number of nodes is limited by the face size): the positions of neighboring nodes are transformed one into another by one of the five orientationally equivalent 2D translations (edges of the tiles) which are parallel to the edges of the face (see Fig. 2). This quasilattice shares a series of common features with the classical QC in metal alloys [13] or more recently discovered QC in micellar [14] or polymer systems [15]. However, viral "nanoquasicrystals" have three striking peculiarities. First, the symmetry axes of the viral quasilattice are not located in its nodes. Thus, the nodes have no proper symmetry and can be occupied by completely asymmetric proteins. This point is crucial for the structures composed of proteins, the asymmetry being one of the main structural characteristics of these biomolecules. Second, the arrangement of nodes is chiral, and thus is also compatible with the asymmetry of individual proteins. Both properties have no analog in QC systems. And third, finite pieces of 12 2D quasilattices are arranged in a structure commensurate with the dodecahedral geometry.

Among all known plane pentagonal quasilattices there exists only one [see Fig. 2(a)], the so-called pentagonal Penrose quasilattice [9,12,16] (PPQ) with the organization of nodes similar to that shown in Fig. 1(c). The PPQ differs from the classical Penrose tiling consisting of two types of rhombuses. Its symmetry axes are not located at its nodes. Therefore, the PPQ is suitable for a decoration by asymmetric chiral proteins. The relation between the PPQ and the experimentally observed protein distribution is shown in Figs. 2(b) and 2(c). It can be presented as a two-step switching of several occupied positions. Each step

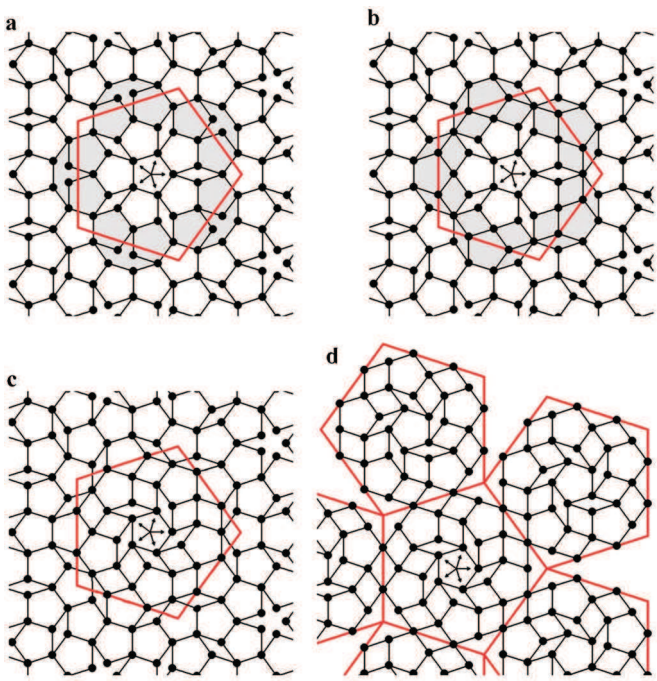


FIG. 2 (color online). Pentagonal QC order commensurate with the dodecahedron 2D net and the BPV capsid. Protein positions are presented by full circles. Dodecahedron faces are shown by large red pentagons. Five arrows in the center of each panel correspond to 2D basis translation vectors $\mathbf{a}_i$ of the quasilattice. (a) Conventional pentagonal Penrose quasilattice (PPQ). (b) Quasilattice after the action of the phason strain field responsible for the matching of the pentagonal order at dodecahedron faces. The resulting switching of nodes is shown in the shaded zone. (c) The final form of the quasilattice after the action of the chiral phason strain field. (d) The dodecahedron 2D net decorated with the chiral pentagonal quasilattice (six of 12 faces of the net are shown). In the folded form it corresponds to the BPV capsid.

concerns only one orbit of the C_{5v} symmetry group of the plane quasilattice. Such kind of switching is well known in classical QCs [17] and is usually called phason jumps.

Physically, the phason jumps in PPQ resulting in the viral capsid QC come from the unconventional dodecahedral geometry of the capsid. First, in viral QCs the plane pentagonal structure in each dodecahedron face admits the possibility of exact matching with adjacent faces at the dodecahedron edges. The matching in the vicinity of face boundaries induces a slight reconstruction of the QC order preserving the quasilattice symmetry. Second, in a real virus capsid the local curvature is different from zero, the faces of the "dodecahedron" are curved, thus changing distances between the nodes of the quasilattice. We show below that the resulting in-plane strain induces an additional chiral switching of the PPQ nodes. These two steps of switching are described in terms of the QC physics as a single *low-energy nonlinear phason strain field*. To deduce this field we minimize the elastic free energy of a dodecahedron face with the boundary conditions which take into account the matching.

For the perfect matching, the pentagonal faces of the 2D net of the dodecahedron should contain twofold axes in the middle of each edge [see Fig. 2(d)]. Introduction of twofold axes leads to the simple nonlinear phason strain $\mathbf{v}^0 = \mathbf{v}^0(\mathbf{r})$, preserving the symmetry of the unstrained quasilattice. This results in a correlated switching of ten nodes closest to the dodecahedron face boundaries [see the shaded zone in Figs. 2(a) and 2(b)]. Note that, in terms of the 5D space E [9], the twofold axes which appear in the net are related to the superposition of the inversion and a translation from the star $\langle 5, 5, -1, -2, -1\rangle$. This translation is the sum of 5D coordinates of two positions lying at the face boundary in Fig. 2(b). Applying group theory analysis we obtain the functional form of the phason strain field $\mathbf{v}^0$ responsible for the matching. Indeed, the field $\mathbf{v}^0 = (v_x{}^0, v_y{}^0)$ and the radius vector $\mathbf{r} = (x, y)$ span two different representations of the C_{5v} symmetry group, the former representation being contained in the symmetric square of the latter. To preserve fivefold symmetry in each face the field $\mathbf{v}^0$ satisfies the condition $\mathbf{v}^0(\mathbf{0}) = \mathbf{0}$. Then, the explicit form of the phason strain field responsible for the matching is:

$$v_x{}^0 = \alpha(y^2 - x^2); \qquad v_y{}^0 = 2\alpha xy. \tag{1}$$

Parameter α is a constant or an arbitrary function of the distance $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ from the face center. Already in the case $\alpha = \text{const}$ there exists an extended α region that corresponds to the perfect matching of pentagonal order at the dodecahedron edges.

Equations (1) can be easily justified energetically in the frame of the elasticity theory of QCs. The harmonic elastic energy density of a pentagonal QC [18] contains two invariants composed of the first derivatives of an arbitrary phason strain field $\mathbf{v}(\mathbf{r})$: $J_1 = (\partial_x v_x)^2 + (\partial_y v_x)^2 + (\partial_x v_y)^2 + (\partial_y v_y)^2$ and $J_2 = (\partial_x v_x)(\partial_y v_y) + (\partial_y v_x)(\partial_x v_y)$. In each face of the dodecahedron the elastic energy functional

$$F = \int_s [K_1 J_1(\mathbf{v}) + K_2 J_2(\mathbf{v})] dS \tag{2}$$

is minimized with the boundary conditions making the matching at the edges possible. Namely, the integral over the boundary of the scalar product $(\mathbf{v}\mathbf{v}^0)$ should be equal to the integral over the same boundary of $(\mathbf{v}^0)^2$, where $\mathbf{v}^0$ is field (1). For the sake of simplicity, the pentagonal face S is replaced by a circle containing the same nodes of the quasilattice. Here K_1 and K_2 are phason elastic constants of the pentagonal QC. This variational problem has an exact solution. It is remarkable that its form is given by Eq. (1), which was obtained above using group theory arguments.

To account for the remaining peculiarities of papovavirus nanoquasicrystals we consider the coupling between the chiral component of phason strain and the in-plane conventional (phonon) strain, which is possible in *chiral quasilattices* only. In the chiral pentagonal QC the elastic free energy density contains an additional (with respect to the case of achiral QCs) term. It is a pseudoscalar term with respect to the symmetry C_{5v}, but it becomes invariant in a chiral QC with the symmetry C_5. This situation is well known, for example, in the theory of chiral liquid crystals [19,20], where an additional pseudoscalar term ($\mathbf{n}$ curl $\mathbf{n}$) linear in first derivatives of the director $\mathbf{n}$ appears in the Frank-Oseen elastic free energy of a cholesteric. However, in chiral pentagonal QCs there are no purely phason terms of this type. Indeed, C_5 symmetry forbids the existence of invariant terms composed only of the first derivatives of the field $\mathbf{v}$. By contrast, chiral symmetry allows the term linear with respect to the first derivatives of both $\mathbf{u}$ and $\mathbf{v}$ fields:

$$J_3 = (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})(\partial_y v_x - \partial_x v_y) + 2\varepsilon_{xy}(\partial_x v_x - \partial_y v_y), \tag{3}$$

where ε_{ij} are the components of the usual (phonon) plane strain tensor. This term was discussed previously in the context of dislocation theory in-plane QCs [18,21]. Because of the coupling (3) the inhomogeneous in-plane strain resulting from the capsid faces' curvature induces the chiral phason strain in the system. We suppose here that the deviation from the flat face geometry has approximately radial character. Then, the coordinates $\mathbf{R}$ of a point on a spherical segment of the radius R are related to the coordinates of its projection $\langle x, y, h\rangle$ on the flat face situated at the distance h from the center along the z axis as:

$$\mathbf{R} = \frac{R}{\sqrt{x^2 + y^2 + h^2}} \langle x, y, h\rangle. \tag{4}$$

The corresponding strain tensor is expressed as $\varepsilon = (\mathbf{M}_s - \mathbf{M}_p)/2$ [20], where

$$\mathbf{M}_s = \frac{R^2}{(x^2+y^2+h^2)^2}\begin{bmatrix} y^2+h^2 & xy \\ xy & x^2+h^2 \end{bmatrix} \quad (5)$$

is the metric tensor of the spherical segment, and $\mathbf{M}_p$ is the metric tensor of the plane (i.e., unit matrix). The explicit form of the coupling term in the elastic energy density is obtained by substituting the strain tensor in Eq. (3). In the following consideration we suppose that the deviation from the flat face geometry is weak: this corresponds to the experimental faceted shape of the BPV capsid [8]. This means that $R \gg R_{\mathrm{cap}}$, where R_{cap} is the capsid radius, or equivalently $h \approx R$. Then, expanding the coupling term (3) in a series and keeping the first nonvanishing terms in $\langle x, y\rangle$ we obtain:

$$J_1 = \frac{(x^2-y^2)(\partial_y v_x - \partial_x v_y) + 2xy(\partial_x v_x - \partial_y v_y)}{2R^2}. \quad (6)$$

The elastic free energy which takes into account all the peculiarities of the chiral QC order in the viral capsid is expressed in the form:

$$F = \int_S [K_1 J_1(\mathbf{v}) + K_2 J_2(\mathbf{v}) + K_3 J_3(\mathbf{v})] dS. \quad (7)$$

The energy (7) is then minimized with the boundary conditions at the glued edges of the dodecahedron identical to those described above for energy (2). Here K_3 is the elastic constant of the chiral phason-phonon coupling. Even in this complex case the variational problem has an exact solution:

$$\begin{aligned} v_1{}^0 &= \alpha(y^2 - x^2) + \beta(y^3/3 - x^2 y); \\ v_2{}^0 &= 2\alpha xy + \beta(x^3/3 - xy^2). \end{aligned} \quad (8)$$

Equation (8) expresses the total phason field in the virus "nanoquasicrystal." The chiral component of field (8) depends on the parameter β. The value of β is determined, in turn, by the values of the elastic constants K_1, K_2, and K_3, and by the radius R: $\beta = K_3/[6R^2(2K_1 + K_2)]$. The corresponding minimal free energy per one dodecahedron face is expressed then as: $F_0 = r_0^4 \pi[96R^4\alpha^2K_1^2 - 24R^4\alpha^2K_2^2 - r_0^2K_3^2]/[12R^4(2K_1 + K_2)]$, where r_0 is the effective radius of the face. Equation (8) together with the PPQ construction algorithm [9] give the explicit procedure for determining the protein positions in the final chiral structure. In the extended region of α and β values, the calculated structure perfectly corresponds to the experimental protein density distribution in BPV [Fig. 1]. For instance, for $\alpha \approx 0.03$ the value of β is in the interval [0.0015–0.012]; for $\alpha \approx 0.024$ the value of the chiral field component is about $\beta \approx 0.009$. The resulting chiral structure is shown in Figs. 2(c) and 2(d).

In conclusion, we have shown that proteins in the BPV (and other viruses of the exceptional papovavirus families) self-assemble into unprecedented chiral QC-like structures, with chiral pentagonal order in the faces and global dodecahedron geometry of the capsid. The corresponding dodecahedron net is commensurate with the chiral pentagonal quasilattice and is tiled in the way presented in Figs. 2(c) and 2(d), with the asymmetric proteins put at the nodes of the quasilattice. We developed the nonlinear phason strain concept in the frame of the classical elasticity theory of QCs. The resulting approach allowed us to calculate the protein positions and thus to explain the protein organization in papovaviruses, in spite of its extreme complexity. The results obtained in this work constitute the fundamental basis for further studies of the exceptional virus self-assembly thermodynamics, mechanics of the capsids with pentagonal QC order, and mechanisms of their faceting.

[1] A. C. Steven, J. B. Heymann, N. Cheng, B. L. Trus, and J. F. Conway, Curr. Opin. Struct. Biol. **15**, 227 (2005); E. Pokidysheva *et al.*, Cell **124**, 485 (2006); L. Li *et al.*, Science **319**, 1830 (2008).

[2] V. L. Lorman and S. B. Rochal, Phys. Rev. Lett. **98**, 185502 (2007); V. L. Lorman and S. B. Rochal, Phys. Rev. B **77**, 224109 (2008); J. Thomas, Nature Nanotech. **2**, 388 (2007).

[3] D. L. Caspar and A. Klug, Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology **27**, 1 (1962).

[4] J. E. Johnson and J. A. Speir, J. Mol. Biol. **269**, 665 (1997).

[5] T. S. Baker, N. H. Olson and S. D. Fuller, Mol. Biol. Rev. **63**, 862 (1999).

[6] J. Lidmar, L. Mirny, and D. R. Nelson, Phys. Rev. E **68**, 0519010 (2003).

[7] H. S. Seung and D. R. Nelson, Phys. Rev. A **38**, 1005 (1988).

[8] J. E. Johnson, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **93**, 27 (1996).

[9] See Supplemental Material at http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.108.038102 for the complete derivation.

[10] T. Keef, R. Twarock, and K. M. Elsawy, J. Theor. Biol. **253**, 808 (2008).

[11] D. M. Belnap *et al.*, J. Mol. Biol. **259**, 249 (1996).

[12] M. Senechal, *Quasicrystals and Geometry* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).

[13] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984); R. A. Dunlap and K. Dini, J. Phys. F **16**, 11 (1986).

[14] X. Zeng *et al.*, Nature (London) **428**, 157 (2004).

[15] K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano, and Y. Matsushita, Phys. Rev. Lett. **98**, 195502 (2007).

[16] R. Penrose, J. Inst. Math. Appl. **10**, 266 (1974).

[17] P. J. Steinhardt and S. Ostlund, *The Physics of Quasicrystals* (World Scientific, Singapore, 1987); C. Janot, *Quasicrystals: A Primer* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1997).

[18] D. Levine, T. C. Lubensky, S. Ostlund, S. Ramaswamy, and P. J. Steinhardt, Phys. Rev. Lett. **54**, 1520 (1985).

[19] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon, Oxford, 1993), 2nd ed..

[20] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity* (Pergamon, Oxford, 1986).

[21] P. De and R. A. Pelcovits, Phys. Rev. B **35**, 8609 (1987).

Pentagonal Penrose Quasilattice

The description of a pentagonal Penrose quasilattice (PPQ) is based on the projection from a 5D space E. The integer coordinates $\{n_i^j\}$ (with i=0,1…4) of a j-th point in E have three irreducible projections spanning three irreducible representations of the 2D pentagonal symmetry group C_{5v}. Two different vector representations of C_{5v} define the projections onto so-called direct and perpendicular 2D spaces [12,17]. The third one is identity representation. The value of its basis function $\sum_{i=0}^{4} n_i^j = \xi$ defines similar but slightly different pentagonal quasilattices. The coordinates of PPQ node j are defined as:

$$\mathbf{r}^j = \sum_{i=0}^{4} n_i^j \, \mathbf{a}_i, \tag{1}$$

where $\mathbf{a}_i$ are 2D basis translation vectors chosen in the following form: $\mathbf{a}_i = (\cos(i2\pi/5), \sin(i2\pi/5))$ with i=0,1,2,3,4. In Fig. 2 these $\mathbf{a}_i$ vectors are shown as the five arrows in the center of each panel. The node belongs to the quasilattice if its coordinates in the perpendicular space

$$\mathbf{r}_j^{\perp} = \sum_{i=0}^{4} n_i^j \, \mathbf{a}_i^{\perp} + \mathbf{v}, \tag{2}$$

(where $\mathbf{v}$ is the phason field; $\mathbf{a}_i^{\perp}$ are 2D basis vectors chosen in the form: $\mathbf{a}_i^{\perp} = (\cos(i6\pi/5), \sin(i6\pi/5))$ with i=0,1,2,3,4) belong to the acceptance domain [17] which has the form of a regular decagon. The distance between opposite sides of the decagon in the perpendicular space (which determines the size of the acceptance domain) is the projection of the 5D vector <1,-1,-1,1,0>. For the sake of clarity we fix one type of quasilattice by choosing for example $\xi = 3$. Eq. (1) is quite similar to the expression which defines the coordinates of nodes in an ordinary planar periodic lattice: in the lattice all nodes are related by translation vectors which can be expressed as integer linear combinations of only two basic vectors. Analogously, the mathematical object given by Eq. (1), in which all nodes are related by the vectors expressed as integer combinations of *five* basic vectors $\mathbf{a}_i$ in the 2D space, is called a *quasilattice*.

It is useful to note that the PPQ admits ten symmetrically equivalent translations $\mathbf{c}_k$, coinciding with the edges of the corresponding tiles (five pairs of $\mathbf{c}_k$ and $-\mathbf{c}_k$ vectors). These edge translations are not primitive and do not coincide with the vectors $\mathbf{a}_i$. Any $\mathbf{c}_k$ vector is equal to the difference of two $\mathbf{a}_i$ vectors making $4\pi/5$ angle.

In contrast to the action of the usual symmetry elements, quasisymmetry elements relate not all the nodes of the quasilattice but only a part of them. The quasisymmetry axis transforms only the nodes closest to the axis one into another, and is thus called the *local symmetry axis*. The PPQ represents a rare example of the quasilattice in which local axes are *not located* in its nodes. In addition, in some cases quasilattice can have usual *global* point *symmetry* elements, which relate all nodes, independently of their distance to the axis. Namely, in the case $\mathbf{v}$=0 (see Eq. (2)) the PPQ considered in the present work becomes invariant with respect to all global symmetry elements of the C_{5v} point symmetry group.

The density function $\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^j)$ of a QC can be expanded in Fourier series of density waves with the number N of basis wave-vectors higher than the dimension n of the space. For a planar pentagonal QC, $N=4$. The free energy of a homogeneous QC is invariant [18] with respect to N zero-energy Goldstone variables. Among them, n linear combinations correspond to the QC displacement $\mathbf{u}$ as a whole $\rho(\mathbf{r}) \to \rho(\mathbf{r}-\mathbf{u})$, and the remaining N-n combinations (which vanish in the case of a periodic crystal) express in a QC correlated homogeneous mutual shifts ($\mathbf{v}$=constant) of density waves [17, 18]. The elastic free energy of a strained QC is expressed then as an invariant functional of spatial derivatives of two fields $\mathbf{u}$ and $\mathbf{v}$ [18]. A variation of the phason field $\mathbf{v}$

(including the inhomogeneous case) preserves the quasilattice translations and results in the switching of occupied positions [17].

Exceptional capsids and quasiequivalence principle introduced by Caspar and Klug

The quasiequivalence principle was introduced by Caspar and Klug (CK) [3] for polyhedral viral capsids. According to this principle, proteins in a capsid should be located in quasiequivalent positions in order to minimize the number of different protein conformations necessary for the capsid self-assembly. CK proposed also a geometrical model for viral capsids. In this model, the net of a polyhedron of the icosahedron type is cut in a plane periodic hexagonal structure containing no inversion nor symmetry planes. The CK geometrical model satisfies perfectly the quasiequivalence principle and it is not surprising that the majority of viral capsids are organized in accordance with this model. However, the quasiequivalence principle can be satisfied in geometrical models different from the CK one. This point becomes crucial for the capsids with the number of proteins incompatible with the CK model (it is the case of 360 proteins in capsid of papovaviruses considered in the present work). In the model based on the PPQ, proteins are located in the nodes of the quasilattice, thus decreasing the number of protein conformations, analogously to the case of the periodic structure proposed by CK. Proteins in the PPQ model are bound to their neighbors in a rather uniform way and, consequently, satisfy the quasiequivalence principle, though the degree of quasiequivalence is lower than that in capsids compatible with the CK model.

The quasiequivalence principle helps to explain the fact that capsids with QC organization containing more than 72 pentamers do not exist in nature. Indeed, in capsids with 72 pentamers, proteins form three very symmetric types of tiles: pentagons and two types of rhombuses. However, the infinite PPQ contains, in addition, other types of tiles, namely stars and truncated stars. For quasicrystalline capsids containing more than 360 proteins these star-like tiles will necessarily appear on the polyhedral capsid surface, thus decreasing the degree of quasiequivalence. The self-assembly of the corresponding QC capsids should involve a much greater number of protein conformations. This fact makes the self-assembly of big QC capsids quite difficult.

Let us finally note that the QC capsid structure presented in the main part of the present work [Fig. 1(c) and 2(d)] is the only structure composed of 72 pentamers which corresponds to the minima of the elastic energy of a QC with the boundary conditions imposed by the dodecahedron geometry. However, a simple (but rigorous) geometrical analysis shows that there exist three other "mutant" capsids composed of 72 pentamers which cannot be obtained by the QC free energy minimization, though they satisfy the same geometrical principals as the capsid of BPV does. The geometrical principals put in the basis of this analysis are the following: 1) Any protein in the capsid belongs to one of the pentamers (there are no proteins which do not belong to a pentamer, and, there is no protein which belongs to more than one pentamer); 2) Everywhere on the capsid surface, except at dodecahedron vertices, the pentamers are conjugated by thin and thick rhombuses with the acute angles $\pi/5$ and $2\pi/5$, respectively. These principals are consistent with the geometrical model of the QC organization of the pentagonal capsid faces developed in the main part of the work. Three "mutant" structures obtained differ only slightly from the structure minimizing the free energy [Fig. 1(c) and 2(d)]. The difference resides in the organization of these capsids in the vicinity of dodecahedron edges only. The nets of the "mutant" capsids which do not correspond to minima of the free energy functional (Eq. (7) in the main part of the work) are presented in the following figure.

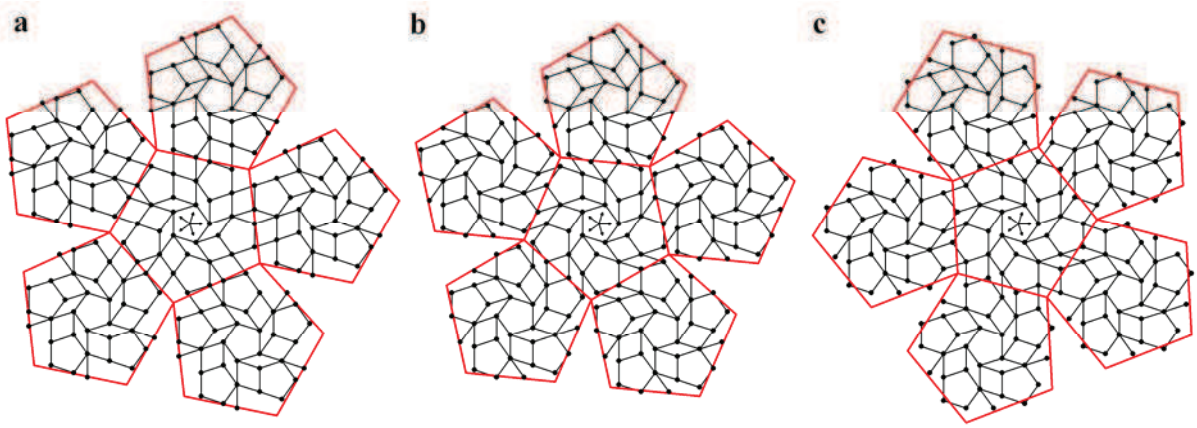


FIG. S1. “Mutant” capsids which do not correspond to the free energy minima: three additional possible dodecahedral nets of a capsid with all-pentamer QC organization of 360 proteins (six of twelve faces of the net are shown). Protein positions are presented by full circles. Dodecahedron faces are shown by big red pentagons. Five arrows in the center of each panel correspond to 2D basis translation vectors $\mathbf{a}_i$ of the quasilattice. Two-fold axes of the net transforming dodecahedron faces one into another correspond in the 5D space E to superpositions of the inversion with a 5D translation. For the structures presented in (a-c) these translations are generated by cyclic permutations of the components of following vectors: (a) <2,-1,-3,2,6>; (b) <3,-1,-3,2,5>, and (c) <4,5,0,-3,0>.

Physics Letters A 377 (2013) 1215–1220

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Physics Letters A

www.elsevier.com/locate/pla

Unconventional Landau theory of quasicrystalline structure formation

O.V. Konevtsova [a,b,*], S.B. Rochal [a], V.L. Lorman [b]

[a] Faculty of Physics, Southern Federal University, 5 Zorge str., 344090 Rostov-on-Don, Russia
[b] Laboratoire Charles Coulomb, CNRS – Université Montpellier, 2 pl. E. Bataillon, 34095 Montpellier, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 18 January 2013
Accepted 6 March 2013
Available online 13 March 2013
Communicated by A.R. Bishop

Keywords:
Landau crystallization theory
Non-linear order parameter
Quasicrystal
Cluster approach
Constrained minimization

ABSTRACT

We propose an unconventional theory which unifies the description of quasicrystal thermodynamics and quasicrystal structure formation by combining the Landau theory of crystallization and the cluster approach to quasicrystals. The theory is illustrated on the example of pentagonal Penrose quasilattice. It employs the notion of non-linear order parameter dependent on the atomic coordinates which was developed in the theory of reconstructive phase transitions. The coordinates of the quasilattice nodes are calculated by minimizing the Landau free energy with the constraint imposed by internal organization of clusters. The correspondence is shown between the theory proposed and the conventional projection method.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The last decade has seen a considerable regain of interest to materials characterized by high positional order but non-crystallographic rotational symmetry and quasiperiodic translational properties [1]. In addition to classical quasicrystals (QC's), metallic alloys with surprising properties discovered already in 1984 [2], recent progress in soft and biological matter science and in metamaterials has opened access to a whole series of new quasiperiodic systems. Among them new dodecagonal QC's and their approximants in micellar systems [3], star polymers [4] and linear terpolymers [5], artificial QC's of laser-trapped particles [6], and quasicrystalline arrangements of proteins in 2D viral capsid shells [7]. Exceptional structures and physical properties of these new systems have induced a new wave of theoretical models [1] proposed to explain the peculiarities of quasicrystalline state of matter. Emergence of new QC's and their diversity determines new requirements to theoretical works: the relations between QC-forming structural units, global quasicrystalline structures, their thermodynamic stability and physical properties should be established in the same model frame [8]. However, historically, the understanding of the quasicrystalline state is developing in several different directions with not too many bridges between them.

Purely structural, crystallographic properties and peculiarities of diffraction patterns exhibited by QC's were understood using the concept of N-dimensional crystallography proposed initially by Wolf for modulated phase in 1974 [9] and appeared to be suitable for QC's too. Within this approach the structures are described by N-dimensional space groups spanning corresponding N-dimensional spaces, which are periodically decorated by atomic surfaces (AS's) [10]. Intersection of these surfaces with a cut plane generates atomic positions in the real structure.

Several years later a unified approach to quasicrystal and crystal structures was proposed [11–13]. This approach provides a less rigorous from the crystallographic point of view, but equivalent and simpler description of the quasicrystalline structure, which is considered to be formed from equivalent building blocks (clusters), situated in the nodes of a quasilattice (QL). The clusters are overlapped, but the number of different overlaps is limited. Now this approach is well known as Burkov's model. In his original work [13], Burkov used the classical rhombic Penrose tiling [14] as the model QL. Burkov's model, applied to $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ structure, was improved by Yamamato [15], who decorated with the same clusters the pentagonal Penrose tiling P1 (in the following consideration this tiling is called the pentagonal Penrose quasilattice (PPQ)). The cluster approach became a basis for many structural models of QC's [16–20] relating the global order with the cluster properties, and has even been formalized in a software package for structure analysis of QC's [21]. The cluster approach has also motivated more rigorous (but more abstract) models of plane coverings with overlapping clusters [22,23]. It was shown that overlap rules can be chosen so as to obtain a unique atomic arrangement isomorphic to a Penrose tiling. The thickness of covering, related to the degree of overlap, links then the local cluster organization to the global QC structure. However, these works do not deal explicitly with the thermodynamic stability of QC or with their physical properties.

* Corresponding author. Tel.: +7 951 8433568; fax: +7 863 2975120.
E-mail address: khelgla@yandex.ru (O.V. Konevtsova).

0375-9601/$ – see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2013.03.006

The study of QC thermodynamics has constituted an important, but practically independent from purely structural studies, field of research. A number of results in this field were obtained in the frame of the Landau theory of crystallization, based on the invariance properties of free energy functionals. A series of models explaining the stability of quasicrystalline state were proposed [24–29]. The explicit form for harmonic phonon–phason elastic energy in QC's with various symmetry was obtained [30]. It formed the basis for models for diffuse scattering in QC's [31], for the analysis of motion equations and for the study of phonon and phason modes coupling [32]. A detailed classification of defects in QC was also proposed [33]. The list of all significant results obtained in this frame would take several pages.

The description of new complex QC's and a new light shed on classical metallic quasicrystalline alloys need a unified vision of the quasiperiodic physical system. This implies the merging of (at least) three main parts of physics of QC's mentioned above. However, in its classical form, thermodynamic theories in general, and Landau theory [34,35], in particular, could not relate the detail of atomic structure in QCs to their stability. To resolve this problem we propose in the present work to apply the unconventional Landau theory of reconstructive phase transitions [36,37] to elucidate the peculiarities of QC structure formation. To establish the relation between the thermodynamics of the transition and the atomic positions in crystallographically complex structures the theory of reconstructive phase transitions introduces a non-linear order parameter explicitly dependent on atomic coordinates. This dependence relates the local and global orders in crystals. Such an approach brought successful solutions to a whole series of long-standing problems (for the review see [37]) in condensed matter physics.

Here, to construct a bridge between thermodynamic stability and physical properties of QCs, on the one hand, and both local and global structural properties of QCs, on the other hand, we propose an unconventional Landau theory of QC formation. It combines the Landau theory with the cluster approach to the QC structure. It allows us to consider formation of a perfect QL suitable for decoration by the clusters of particular type and geometry. The theory developed is illustrated on the example of PPQ which has several evident advantages, like simplicity and certain prevalence in experimental systems. It can be found not only in metallic alloys but in soft QC's and in protein nanoquasicrystals [7] also. We demonstrate that, in the frame proposed, the coordinates of the PPQ nodes are obtained by minimization of the Landau free energy with the constraint imposed by internal organization of atomic clusters. Corresponding effective free energy is shown to be dependent on the order parameter spanning single irreducible representation of the symmetry group of the isotropic state. The procedure does not use explicitly the methods of high-dimensional crystallography. Finally, by comparative analysis of QC structures we establish the correspondence between the basic features of the proposed algorithm and of the conventional N-dimensional projection method, thus providing a new physical justification for high-dimensional crystallography methods application.

The Landau free energy F is usually expanded in powers of amplitudes ρ_k of the critical density waves system [34,35]. In contrast to the standard crystallization theory we take into account explicitly the dependence of ρ_k values on the coordinates of the QL nodes. This fact allows us to apply the Landau theory for the calculation of their coordinates. This calculation in the case of decagonal QC's is considered in detail in the following section. In Section 3 the minimization of the QL Landau free energy is performed with the constraints imposed by the simplest limitations on the possible distances between neighboring clusters, related, in turn to the internal structure of the clusters. The relation between the theory proposed and the N-dimensional crystallography methods is illustrated by a direct comparison of the resulting algorithm with the conventional projection method.

2. Quasilattice construction in the frame of the conventional Landau crystallization theory

Let us recall some basic features of the conventional Landau crystallization theory [34,35] applied to planar decagonal quasicrystals [28]. Near a crystallization point the distribution density of QL nodes can be written as

$$\rho(\mathbf{R}) = \rho_0 + \delta\rho(\mathbf{R}), \tag{1}$$

where ρ_0 is the density before the crystallization and $\delta\rho(\mathbf{R})$ corresponds to a critical density deviation induced by a quasicrystalline order formation. According to the Landau theory $\delta\rho(\mathbf{R})$ is an irreducible function spanning single irreducible representation of isotropic state symmetry group. The corresponding plane-wave expansion takes the form:

$$\delta\rho(\mathbf{R}) = \sum_{k=0}^{9} \rho_k \exp(i\mathbf{b}_k\mathbf{R}), \tag{2}$$

where $\mathbf{R}$ is a radius vector, $b_k = b^0\langle\cos(k\pi/5), \sin(k\pi/5)\rangle$. Since amplitudes $\rho_k = |\rho_k|\exp(i\varphi_k^0)$ are taken in a complex form, and the density deviation $\delta\rho(\mathbf{R})$ is real, $\rho_k = \rho_j^*$ for $j = (k+5) \bmod 10$ and the number of independent phases φ_k^0 is equal to 5. The simplest expansion of the Landau free energy is then expressed as the following invariant function of ρ_k amplitudes:

$$F = F_1 I_1 + F_2 I_2 + F_3 I_1^2 + F_4 I_3 + F_5 I_2 I_1 + F_6 I_1^3, \tag{3}$$

where $F_i = F_i(P, T)$ are phenomenological coefficients dependent on temperature T and pressure P; $I_1 = \rho_0\rho_5 + \rho_1\rho_6 + \rho_2\rho_7 + \rho_3\rho_8 + \rho_4\rho_9$, $I_2 = \rho_0\rho_1\rho_5\rho_6 + \rho_1\rho_2\rho_6\rho_7 + \rho_2\rho_3\rho_7\rho_8 + \rho_3\rho_4\rho_8\rho_9 + \rho_4\rho_5\rho_9\rho_0$, $I_3 = \rho_0\rho_2\rho_4\rho_6\rho_8 + \rho_1\rho_3\rho_5\rho_7\rho_9$ are basic invariant functions of density amplitudes ρ_k.

The minimal form of the Landau free energy is defined by its dependence on the density wave phases φ_k^0. The second-order and fourth-order invariants I_1 and I_2 do not depend on φ_k^0 values while the fifth-order invariant I_3 depends on their symmetric combination $\xi = \sum_{n=0}^{4}\varphi_{2n}^0$ only. Therefore sixth-order expansion (3) is the simplest one. The fourth-order expansion does not depend on ξ value and the fifth-order one has no global minimum. Note also that energy (3) does not depend on the other four mutually orthogonal linear combinations of phases φ_k^0 [28].

The order parameter (OP) dependence on the atomic coordinates was considered for the first time in Ref. [36] to explain the peculiarities of reconstructive phase transitions between complex crystalline phases. The same principle was then applied to solve dozens of complex crystallographic problems inaccessible by other methods (for the review see [37]). To calculate the coordinates $\mathbf{r}_i$ of the QL nodes we follow the same principle and represent the amplitudes in the form $\rho_k(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{S}\sum_{i=1}^{M}\exp(-i\mathbf{b}_k\mathbf{r}_i)$ explicitly dependent on the $\mathbf{r}_i$ values and then substitute them into Eq. (3). Here M is the number of nodes and S is the area of the structure. Then the coordinates r_i can be found by minimizing Landau free energy (3). The solution of this problem in its general form is cumbersome and contains additional information about the phases others than decagonal quasicrystalline one, which are out of the frame of the present work. To illustrate the main conclusions of the model concerning decagonal QC formation we limit in the following consideration Landau expansion (3) to the effective free energy of the direct transition from the isotropic state to the decagonal quasicrystalline phase. For that goal we use the fact that ten-fold symmetry of this phase leads to the equality of all $|\rho_k|$ values. Using the parameterization [28] of density wave phases φ_k^0 in terms

of Goldstone variables $\mathbf{u}$ and $\mathbf{v}$ the function $\delta\rho(\mathbf{R})$ is then rewritten in the following real form:

$$\delta\rho(\mathbf{R}) = 2\rho_\Delta \sum_{n=0}^{4} \cos\left(\mathbf{b}_{2n}\mathbf{R} + \varphi_{2n}^0\right), \tag{4}$$

where $\varphi_{2n}^0 = \mathbf{b}_{2n}\mathbf{u} + \mathbf{b}_{2n}^\perp \mathbf{v} + \xi/5$, $\rho_\Delta = |\rho_k|$, $\mathbf{b}_n^\perp = b^0\langle\cos(n3\pi/5), \sin(n3\pi/5)\rangle$. Accordingly, the free energy (3) is simplified to the form:

$$F_q = A_1\rho_\Delta^2 + A_2\rho_\Delta^4 + A_3\rho_\Delta^5 + A_4\rho_\Delta^6, \tag{5}$$

where the coefficients A_i are linearly dependent on the coefficients F_i of free energy (3). In addition, since I_3 transforms to $2\rho_\Delta^5\cos(\xi)$, the coefficient A_3 depends on the ξ value: $A_3 = 2F_4\cos(\xi)$. The minimization of (5) with respect to the variable ξ selects the structures with particular discrete values of ξ, which correspond to decagonal QC's. Namely, in the case $F_4 > 0$ the free energy minimum corresponds to $\cos(\xi) = -1$ and, consequently, to the QC phase with $\xi = \pi + 2\pi\xi_0$, where ξ_0 is integer. In the case $F_4 < 0$, the decagonal QC phase corresponds to the free energy minimum with the variable ξ equal to $2\pi\xi_0$ and $\cos(\xi) = 1$. Both cases can be considered separately in the frame of Eq. (5) with the coefficient A_3 taken to be equal to $\pm 2F_4$ in a function of $\cos(\xi)$ sign. In what follows we study in detail the case of A_3 negative, which is energetically favorable for $\xi = 2\pi\xi_0$. The consideration of the opposite sign case is quite similar.

The explicit form of the effective order parameter (OP) ρ_Δ is deduced from the fact that the order parameter (OP) should be totally symmetric in the low-symmetry phase [38]. Therefore the OP of the isotropic-to-decagonal phase transition is expressed as the following average of ρ_k amplitudes:

$$\rho_\Delta(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{5S}\sum_{n=0}^{4}\sum_{i=1}^{M} \cos\left(\mathbf{b}_{2n}\mathbf{r}_i + \varphi_{2n}^0\right). \tag{6}$$

Note that OP ρ_Δ given by Eq. (6) is a non-linear bound-valued function. It is limited by its negative minimal and positive maximal values: $\rho_\Delta^{\min} \leqslant \rho_\Delta \leqslant \rho_\Delta^{\max}$. This constraint is caused by the dependence of the OP value on the node coordinates $\mathbf{r}_i$. The maximal value limit $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ of Eq. (6) is attained when all the maxima ($\delta\rho(\mathbf{r}_i) > \rho_{cf}$) of Eq. (4) coincide with the QL nodes, where the cut-off parameter ρ_{cf} is determined by their surface concentration $C_s = M/S$. Therefore in the conventional crystallization theory the QL nodes arrangement depends on the C_s external parameter (like temperature, pressure, etc.) and has no direct relation with the cluster geometry. The global minimum of the free energy as a composite function of node coordinates $F_q = F_q(\rho_\Delta(\mathbf{r}_i))$ is then attained in the same point $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$, and $\mathbf{r}_i$ values corresponding to the free energy minimum are equal to those obtained by the maximization of Eq. (6). In the phase diagram of free energy (5) (Fig. 1), the region of stability of the state with $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ is located to the left from the dotted line $A_1 = -2A_2\rho_\Delta^2 - 5/2A_3\rho_\Delta^3 - 3A_4\rho_\Delta^4$, with $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ (see Fig. 1(a)). In this entire extended region the free energy minimization is equivalent to the maximization of effective OP (6). It is easy to see that this region on the phase diagram corresponds to the condition $\partial_{\rho_\Delta} F_q(\rho_\Delta^{\max}) \leqslant 0$ as it is illustrated in Fig. 1(b).

For the state of lower symmetry, with a general value of $\rho_\Delta^{\min} < \rho_\Delta^0 < \rho_\Delta^{\max}$, stable in the region to the right of the dotted line in Fig. 1(a), the determination of $\mathbf{r}_i$ coordinates in the frame of effective potential (5) is not possible. Indeed, in this state, $F_q(\rho_\Delta)$ has a global minimum in the point ρ_Δ^0, with $\rho_\Delta^{\min} < \rho_\Delta^0 < \rho_\Delta^{\max}$ (Fig. 1(c)), and the equality $\rho_\Delta(\mathbf{r}_i) = \rho_\Delta^0$ is not sufficient to determine the $\mathbf{r}_i$ coordinates.

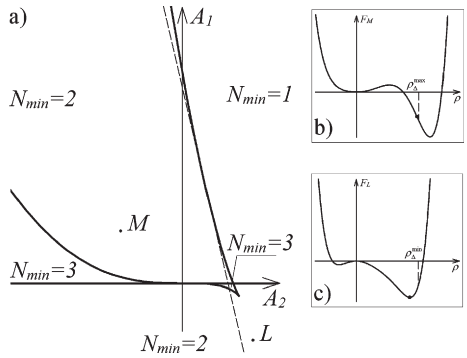


Fig. 1. Phase diagram corresponding to effective free energy (5). Panel (a): regions of stability for different states of the system. Solid lines divide the diagram into regions with different numbers $N_{\min}$ of the free energy $F_q(\rho_\Delta)$ minima. The minimum $\rho_\Delta = 0$ (isotropic liquid state) exists in the region $A_1 > 0$ only. The limit phase $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ exists to the left from the dotted line. In this extended region the free energy minimization is equivalent to the maximization of the effective order parameter. The panels (b) and (c) show the form of Eq. (5) in regions M and L located to the left and to the right from the dotted line, respectively. Small solid circle shows the equilibrium value of the effective OP in the both cases.

Let us consider now the QL structure which results from the maximization of the OP given by Eq. (6). As we discussed above, to maximize Eq. (6) the node positions should be located in the highest maxima of function (4). To determine the coordinates $\mathbf{R} = \mathbf{r}_j$ of these nodes we use the following system:

$$\mathbf{b}_{2n}\mathbf{r}_j + \Delta\varphi_{2n}^j + \varphi_{2n}^0 = 2\pi N_{2n}^j, \tag{7}$$

where N_{2n}^j are integers; $n = 0, 1, 2, 3, 4$; and $\Delta\varphi_{2n}^j$ are small phase deviations. The deviations appear because of the fact that individual waves in superposition (4) are mutually incommensurate. Thus, even in the highest maxima of function (4) the phases of individual waves are slightly different from the $2\pi N_{2n}^j$ value. Using the fact that $\sum_{n=0}^4 \Delta\varphi_{2n}^j = 0$ we parameterize the small phase deviations $\Delta\varphi_{2n}^j$ by two 2D vectors $\Delta\mathbf{r}_j$ and $\mathbf{r}_j^\perp$: $\Delta\varphi_{2n}^j = \mathbf{b}_{2n}\Delta\mathbf{r}_j + \mathbf{b}_{2n}^\perp\mathbf{r}_j^\perp$. After that, the solution of Eq. (7) takes the following form:

$$\mathbf{r}_j + \Delta\mathbf{r}_j = \sum_{i=0}^{4} N_{2i}^j\mathbf{a}_i - \mathbf{u}, \tag{8}$$

$$\mathbf{r}_j^\perp = \sum_{i=0}^{4} N_{2i}^j\mathbf{a}_i^\perp - \mathbf{v}, \tag{9}$$

$$\xi_0 = \sum_{i=0}^{4} N_{2i}^j, \tag{10}$$

where $\mathbf{u}$ and $\mathbf{v}$ are homogeneous phonon and phason shifts of the structure, respectively; $\mathbf{a}_i = \frac{4\pi}{5b_0}(\cos(i2\pi/5), \sin(i2\pi/5))$, and $\mathbf{a}_i^\perp = \frac{4\pi}{5b_0}(\cos(i6\pi/5), \sin(i6\pi/5))$, $i = 0, 1, 2, 3, 4$. In the vicinity of any high maximum $\mathbf{r}_j$ function (4) can be approximated by the expression $\delta\rho(\mathbf{R}) \approx 2\rho_\Delta(5 - \sum_{n=0}^4(\Delta\varphi_{2n}^j)^2/2)$. In this approximation the maximization of the $\delta\rho(\mathbf{R})$ function with respect to the vector $\mathbf{R}$ components yields

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_j = \sum_{i=0}^{4} N_{2i}^j\mathbf{a}_i - \mathbf{u} \tag{11}$$

and

$$\delta\rho(\mathbf{r}_j) \approx 10\rho_\Delta\left(1 - \left(\mathbf{r}_j^\perp\right)^2 b_0^2/4\right). \tag{12}$$

Therefore the deviations $\Delta\mathbf{r}_j$ in Eq. (8) are small and $|\Delta\mathbf{r}_j| \ll |\mathbf{r}_j^\perp|$ for any high maximum of Eq. (4).

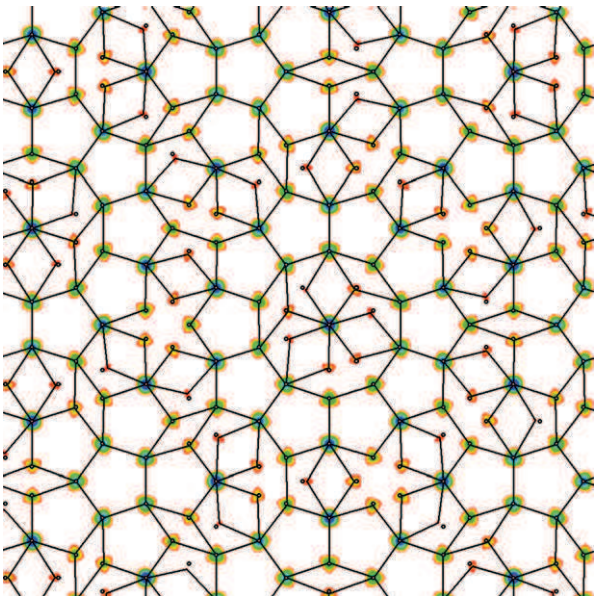


Fig. 2. (Color online.) Values of density function (4) (with $\xi_0 = 1$) in the region $\delta\rho(\mathbf{R}) > 3.08\rho_\Delta$ superimposed with the projections of the corresponding 5D space lattice nodes. Color variation from red to violet corresponds to the $\delta\rho(\mathbf{R})$ value variation from $3.08\rho_\Delta$ to $10\rho_\Delta$. Vertices of the quasicrystalline tiling coincide with the $\delta\rho(\mathbf{R})$ function maxima. Small circles representing the projections of the 5D space lattice nodes are calculated using Eq. (11).

Let us stress that Eqs. (9)–(11) coincide completely with the conventional equations which express in high-dimensional crystallography the projection of a planar decagonal quasilattice from the 5D space. The values of density function (4) in the region $\delta\rho(\mathbf{R}) > 3.08\rho_\Delta$ are presented in Fig. 2 and superimposed with the projections of the 5D space lattice nodes (small circles). Fig. 2 shows an excellent coincidence of the highest maxima of $\delta\rho(\mathbf{r}_i)$ with the projections of the 5D nodes. All maxima of the density function in the region $\delta\rho(\mathbf{r}_j) > 3.08\rho_\Delta$ are uniquely indexed by integer indices N^j_{2n}. At the scale chosen in Fig. 2 the deviations $\Delta\mathbf{r}_j$ between the maxima positions and the 5D nodes projections are extremely small.

The condition $\delta\rho(\mathbf{R}) > 3.08\rho_\Delta$ is equivalent to the certain choice of surface concentration of nodes C_s for which the tiling obtained is very close to the experimental distribution of cluster centers in classical metallic QC $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ [13,15]. However, as it is shown in the beginning of the next section the tiling in Fig. 2 contains additional nodes with respect the perfect PPQ that corresponds to the experimental structure. A small decrease of the C_s value leads to appearance of the vacancies preserving additional nodes. Thus, the conventional crystallization theory results in the decagonal quasicrystalline order, which is only *very close* to the ideal QL but does not coincide with it. In the frame of N-dimensional crystallography this difference is explained by the fact that, as it is seen from (12), condition of the type $\delta\rho(\mathbf{R}) > \rho_{\lim}$ corresponds to a specific projection of 5D lattice nodes. Namely, only the nodes with the perpendicular coordinates located in the *circular* projection window with the radius

$$r_{\max} \approx \frac{2}{b_0}\sqrt{1 - \rho_{\lim}/10\rho_\Delta} \tag{13}$$

are projected into the quasicrystalline structure. In the approach proposed in the present section free energy (5) of the limit quasicrystalline phase is (with good accuracy) an additive function of the quasilattice nodes number. Contribution of each node to the quasilattice free energy is proportional to amplitude (12). Corresponding proportionality coefficient is defined by the growth rate $\partial_{\rho_\Delta} F_q$ of energy (5) in the point $\rho_\Delta^{\max}$. Minimization of this free energy is naturally equivalent to projection of the 5D nodes satisfying simple condition $r_j^\perp < r_{\max}^\perp$. Including the nodes with small $r_j^\perp$ values leads to efficient decrease of the free energy.

The way to improve the theory based on the direct bridging of the thermodynamic theory and the cluster approach to the structure is presented in the next section. We show that minimization of the Landau free energy which takes into account the constraints imposed by the internal structure of clusters leads to the perfect PPQ construction, and corresponds in N-dimensional crystallography terms to an ideal decagonal (and not circular) projection window.

3. Minimization of the Landau free energy with the constraints imposed by the internal structure of the clusters

Let us now analyze in detail the QC tiling in Fig. 2 in the frame of cluster approach. We will stay in the frame of initial formulation of the approach proposed by Burkov [13] and Yamamoto [15] for classical metallic QC $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$. We will compare the main characteristics of the tiling with the typical features of the $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ clusters and their relative positions. The tiling presented in Fig. 2 consists of stars, truncated stars, thin and thick rhombuses. Up to small deviations $\Delta\mathbf{r}_j$ the distance between nearest neighbors in the tiling is $\tau = (\sqrt{5}+1)/2$ times smaller than the tiling edge length. Besides, the short diagonal in a thick rhombus is approximately 1.17 times longer than the tiling edge. On the other hand, the distances between $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ clusters (proposed in [39] and used in both [13] and [15]) can be equal to either 2 nm or 1.2 nm. The ratio of these distances is also equal to τ. For all other distances between the cluster centers the motives defined by the clusters are simply not coherent. Thus, the clusters considered cannot be located in *all* nodes of the tiling presented in Fig. 2. The clusters situated in the nodes related by the short diagonal of thick rhombuses cannot overlap in a regular way. Consequently, in each couple of the corresponding clusters, one of two clusters should be excluded. Similar feature characterizes Burkov's cluster model, in which only a sub-ensemble of rhombic Penrose tiling nodes is decorated with clusters. The explicit form of this sub-ensemble was found in [15] (see also Fig. 2(b) in this work). More detailed TEM image analysis performed in the same work has also shown that to understand the $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ structure in the frame of cluster approach it is necessary to decorate with clusters PPQ (see Fig. 2(a) in [15]) and not rhombic Penrose tiling. The tiling presented in Fig. 2 is very close to PPQ. The only difference between two tilings is the absence of thick rhombuses in PPQ because of the absence of one of two nodes related by the distance approximately 1.17 times longer than the tiling edge (as it is discussed above).

The analysis of tiling decoration by Burkov and Yamamoto, together with the analysis of geometrical difference between PPQ and the tiling in Fig. 2 makes it clear that in the frame of cluster approach the minimization of Landau free energy (5) (and, consequently, the maximization of amplitude (6)) must be constrained. Conditional minimum of the free energy must take into account geometrical limitation on the quasilattice nodes occupation imposed by the internal organization of clusters. This limitation forbids simultaneous location of two clusters in two positions related by one of ten vectors $\mathbf{S}_i$ corresponding to short diagonals of thick rhombuses. Then, the way of cluster location in maxima of function (4) which minimizes free energy (5) is the following: *in the coherent cluster distribution the center of a given cluster corresponds to the amplitude maximum which is higher than all neighboring maxima related to the given one by vectors* $\mathbf{S}_i$. Fig. 3 presents the ideal PPQ obtained by constrained minimization of free energy (5). Nodes of PPQ correspond to the maxima of function (4). Vectors $\mathbf{S}_i$ are ori-

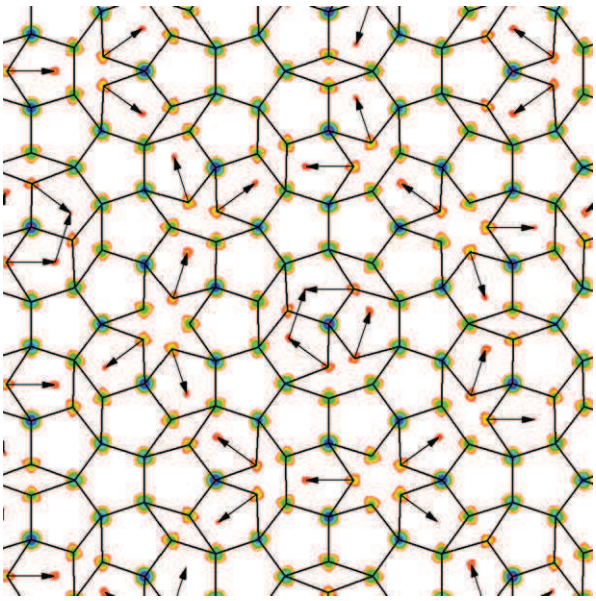


Fig. 3. (Color online.) Construction of the pentagonal Penrose quasilattice (PPQ) in the frame of the Landau crystallization theory constrained by the cluster organization limitation. Regions with the values $\delta\rho(\mathbf{R}) > 3.08\rho_\Delta$ are presented. Color code is the same as in Fig. 2. Each QL node corresponds to the amplitude maximum which is higher than all neighboring maxima related to the given one by vectors $\mathbf{S}_i$. Explicit form of $\mathbf{S}_i$ vectors and the details of constrained free energy minimization are discussed in the text.

ented from the highest maxima of (4) occupied by the clusters to lower maxima excluded by the constrained minimization of the free energy.

Let us also clarify more general physical sense of vectors $\mathbf{S}_i$, which is not directly related to the cluster geometry. At constant Goldstone degree of freedom $\mathbf{v}$ the switches between the maxima related by these vectors correspond to *single phason jumps of the lowest energy in this QL*. This interpretation of vectors $\mathbf{S}_i$ could allow to apply our approach to soft quasicrystalline structures which are out of the frame of the Burkov's cluster model [13]. For all types of QC the strongest maxima of density function (2) are associated with the QL nodes, which are more stable with respect to single phason excitations. For example in Fig. 3, the stable backbone positions correspond to density maxima with the intensity shown in green–blue colors, while the positions with high probability of phason jumps are shown in yellow–red colors and are related by the $\mathbf{S}_i$ vectors. The analogous phason energetic hierarchy from unstable sites to stable backbone follows from the consideration of quasicrystal electronic stability in the frame of Hume–Rothery mechanism [40].

Let us illustrate the relation between the PPQ construction algorithm proposed and the traditional methods of the N-dimensional crystallography. We have already mentioned that maxima of function (4) associated in the proposed approach with the cluster centers are indexed with integer indices N^j_{2n}. Due to this fact, the vectors $\mathbf{S}_i$ are parallel projections of the 5D translations (up to small deviations $\Delta\mathbf{r}_j$). All of them are equivalent by symmetry to the translation $\mathbf{Z}_1 = \langle -1, -1, 0, 2, 0\rangle$ (full set of these vectors is obtained from $\mathbf{Z}_1$ by cyclic permutation and inversion of its components). Then, taking into account Eq. (10) and Eq. (12) the constrained energy minimization algorithm for the PPQ construction can be reformulated in the following way: (1) *The lattice is constructed from nodes with the same fixed integer value of* ξ_0. (2) *The 5D node is projected onto the QL if the neighbors of the node related to it by the vectors* $\mathbf{Z}_i$ *and characterized by smaller* $|\mathbf{r}^\perp_j|$ *values are absent*. This 5D crystallography formulation of the proposed PPQ construction algorithm is perfectly equivalent to the conventional projection method [41] for the PPQ. It is easy to see that point (2) of the proposed algorithm for 5D nodes selection is equivalent to the conventional condition that all perpendicular coordinates $\mathbf{r}^\perp_j$ of a node find themselves in the projection window, which has the form of a regular decagon with the distance between opposite sides equal to the length of the vector $\mathbf{Z}_1$ perpendicular projection. It is also interesting to note that the PPQ constructed using constrained maximization of function (4) presented in Fig. 3 is the first QL in a series of self-similar QL's with successively longer tiling edges. All of them are also constructed using the constrained minimization of the same free energy (or maximization of the same $\delta\rho(\mathbf{R})$ function) algorithm. If we change the constraint imposed to energy (5) minimization by choosing the lengths of $\mathbf{S}_i$ vectors τ times longer (they become in this case parallel projections of the 5D translations equivalent by symmetry to the translation $\langle 1, -1, -1, 1, 0\rangle$), the proposed algorithm results in the PPQ with the edges τ times longer. For successive QL's in this series the ratio of the maximal deviation $\Delta\mathbf{r}_j$ and the QL edge length decreases progressively, and the positions of maxima of amplitude function (4) become closer and closer to the positions of projections of the 5D space nodes. Note also that for any QL the node density is τ^2 times smaller than for the preceding QL in the series. The C_s values for all QL's are completely determined by the constrained energy minimization procedure (and are not chosen arbitrarily as it is the case of the tiling in Fig. 2 obtained by unconstrained minimization).

4. Conclusion

In conclusion, we would like to stress that the proposed unified theory combining the Landau theory of crystallization and the cluster approach to quasicrystals permits to describe in the same frame assembly thermodynamics and structure formation for many different QL's in quasicrystals of different nature.

The algorithm proposed and illustrated above on the example of the decagonal QC, gives particularly simple description (by means of constrained minimization of the free energy dependent on a single irreducible OP) and easy node coordinates determination in the following cases: (i) the octagonal QL formed by squares and rhombuses [42]; (ii) the Amman–Mackay 3D tiling [43] composed of oblate and prolate rhombohedra; (iii) the dodecagonal tiling formed by squares, regular triangles and oblate hexagons [44]. Similar to the PPQ case discussed in detail in the present work, the ideal QL's in these cases are obtained by the free energy minimization constrained by a limitation which forbids simultaneous location of two identical clusters in two positions related by a specific symmetric star of vectors. The constrained free energy minimization approach constitutes a novel physical justification for the purely crystallographic concept of QL construction which is based on the projection of high-dimensional space nodes using projection window. The QL's obtained by the projection method can also be obtained in the frame of the Landau theory of crystallization constrained by simplest limitations on the relative positions of structural units in QC phases due to internal structure of clusters.

The phenomenological approach presented in our work does not use any model assumption concerning interatomic potentials: it is based on symmetry considerations and on cluster geometry only. Therefore, it is applicable to quasicrystalline systems of completely different kinds, from well-known metallic QC to micellar [3] and star polymer systems [4], linear terpolymers [5], and even particular 2D viral capsid shells [7]. Due to general phenomenological principles put in its construction, our approach cannot contradict any valid microscopic theory explaining the stability of a particular quasicrystalline family. For each kind of QC's, specific microscopic considerations give a specific physical sense to Landau order parameter and Landau free energy expansion, without

reformulation of phenomenological principles. For example, as it is widely accepted, the structure of metallic quasicrystals is stabilized due to electronic interactions via Hume–Rothery mechanism [40]. In this microscopic theory the QL can be divided in a stable backbone, with the nodes characterized by high electronic density of states, plus the sites of low electronic density, where there is a higher probability of making a phason jump [41]. In our approach the QL stability is determined by the phenomenological density function. Thus, for metallic quasicrystals the phenomenological Landau density function and the microscopic electronic density of states can be associated. Of course, for non-metallic systems, physical realization of the order parameter should be different. But due to the universality of the approach it is always possible to find a correspondence between specific mechanisms responsible for the stability and the phenomenological characteristics. Purely symmetrical consideration makes the Landau theory universal and suitable for description of different systems.

References

[1] Quasicrystals, Israel J. Chem. 51 (Special Issue) (2011) 1133.
[2] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1951.
[3] X.B. Zeng, G. Ungar, Y.S. Liu, V. Percec, A.E. Dulcey, J.K. Hobbs, Nature 428 (2004) 157.
[4] K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano, Y. Matsushita, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 195502.
[5] S. Lee, M.J. Bluemle, F.S. Bates, Science 330 (2010) 349.
[6] J. Mikhael, J. Roth, L. Helden, C. Bechinger, Nature 454 (2008) 501.
[7] O.V. Konevtsova, S.B. Rochal, V.L. Lorman, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 038102.
[8] K. Barkan, H. Diamant, R. Lifshitz, Phys. Rev. B 83 (2011) 172201.
[9] P.M. de Wolff, Acta Crystallogr. A 30 (1974) 777.
[10] T. Janssen, Acta Crystallogr. A 42 (1986) 261.
[11] D. Romeu, Int. J. Mod. Phys. B 2 (1988) 265.
[12] J.L. Aragón, D. Romeu, A. Gómez, Phys. Rev. B 44 (1991) 584.
[13] S.E. Burkov, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 614.
[14] R. Penrose, Bull. Inst. Math. Appl. 10 (1974) 266.
[15] A. Yamamoto, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A 42 (1996) 207.
[16] A. Baumgarte, J. Schreuer, M.A. Estermann, W. Steurer, Phil. Mag. 75 (1997) 1665.
[17] E. Cockayne, M. Widom, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 598.
[18] X.Z. Li, W. Steurer, F. Frey, Phil. Mag. 74 (1996) 299.
[19] K. Saiton, K. Tsuda, M. Tanaka, Phil. Mag. A 76 (1996) 135.
[20] A. Yamamoto, S. Weber, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4430.
[21] A. Yamamoto, Sci. Technol. Adv. Mater. 9 (2008) 013001.
[22] P. Gummelt, Geom. Dedicata 62 (1996) 1.
[23] P. Steinhardt, Mat. Sci. Eng. A 294–296 (2000) 205.
[24] P. Bak, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 1517.
[25] L. Gronlund, N.D. Mermin, Phys. Rev. B 38 (1988) 3699.
[26] M.V. Jaric, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 607.
[27] P.A. Kalugin, A.Yu. Kitayev, L.S. Levitov, J. Phys. Lett. 46 (1985) 601.
[28] N.D. Mermin, S.M. Troian, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 1524.
[29] S.M. Troian, N.D. Mermin, Ferroelectrics 66 (1986) 127.
[30] D. Levine, T.C. Lubensky, S. Ostlund, S. Ramaswamy, P.J. Steinhardt, Phys. Rev. Lett. 14 (1985) 1520.
[31] M.V. Jaric, D.R. Nelson, Phys. Rev. B 37 (1988) 4458.
[32] S.B. Rochal, V.L. Lorman, Phys. Rev. B 66 (2002) 144204.
[33] J.E.S. Socolar, T.C. Lubensky, P.J. Steinhardt, Phys. Rev. B 34 (1986) 3345.
[34] L.D. Landau, Phys. Zs. Sowjet. 11 (1937) 26.
[35] L.D. Landau, Phys. Zs. Sowjet. 11 (1937) 545.
[36] V.P. Dmitriev, S.B. Roshal, Yu.M. Gufan, P. Toledano, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1958.
[37] P. Toledano, V. Dmitriev, Reconstructive Phase Transitions in Crystals and Quasicrystals, World Scientific, Singapore, 1996.
[38] J.L. Birman, Theory of Crystal Space Groups and Infra-Red and Raman Lattice Processes of Insulating Crystals, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974.
[39] K. Hiraga, W. Sun, A. Yamamoto, Mater. Trans. JIM 32 (1991) 308.
[40] G.G. Naumis, Phys. Rev. B 71 (2005) 144204.
[41] C. Janot, Quasicrystals: A Primer, Oxford Univ. Press, Oxford, 1997.
[42] N. Wang, H. Chen, K.H. Kuo, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1010.
[43] A.L. Mackay, Physica A 114 (1982) 609.
[44] F. Gähler, in: Ch. Janot, J.M. Dubois (Eds.), Quasicrystalline Materials, World Scientific, Singapore, 1988.

ISSN 1063-7834, Physics of the Solid State, 2013, Vol. 55, No. 8, pp. 1596–1601. © Pleiades Publishing, Ltd., 2013.
Original Russian Text © O.V. Konevtsova, S.B. Rochal, V.L. Lorman, 2013, published in Fizika Tverdogo Tela, 2013, Vol. 55, No. 8, pp. 1488–1493.

METALS

Landau Theory of Crystallization and Self-Assembly of Octagonal Quasicrystals

O. V. Konevtsova[a], S. B. Rochal[a, *], and V. L. Lorman[b]

[a] *Southern Federal University, ul. Bolshaya Sadovaya 105/42, Rostov-on-Don, 344006 Russia*
** e-mail: rochal_s@yahoo.fr*
[b] *Laboratoire Charles Coulomb, Centre national de la recherche scientifique (CNRS), Université Montpellier 2, Place Eugéne Bataillon CC069, Montpellier, F-34095 France*

Received January 9, 2013

Abstract—The theory of crystallization of quasicrystal structures that does not use the concept of multidimensional crystallography for describing the quasicrystal order has been proposed. It has been shown using the structure of the MnSiAl octagonal quasicrystal as an example that the coordinates of the sites in the corresponding quasicrystal lattice can be calculated by conditional minimization of the Landau free energy. The abandonment of the unconditional minimization of the free energy has been justified by special features of the local atomic order in the considered structure. The proposed theory gives a new physical meaning to the traditional concepts of multidimensional crystallography and can also be used for explaining the formation of quasicrystal structures with other quasicrystal lattices.

DOI: 10.1134/S1063783413080143

1. INTRODUCTION

In the end of 1984, a metal alloy, Al_6Mn, with exceptional properties was found [1]. Its diffraction pattern, just as diffraction pattern of ordinary crystals, consists of bright reflections whose regular arrangement is characterized by an icosahedral symmetry, strictly forbidden in a crystal for geometrical reasons. This wonderful discovery aroused a great interest in the solid state physics and crystallography. Determining the atomic structure of substances called quasicrystals (QCs) was a nontrivial problem, because the standard crystallographic methods could not be used directly due to the aperiodicity of QCs. Almost immediately, two main approaches to simulation of quasicrystal structures appeared, which were based on two different theoretical concepts of the QC structure.

The first one was the concept of high-dimensional crystallography, introduced by de Wolff for incommensurately modulated structures [2] and developed by Janssen for the quasicrystal case [3]. This approach is based on the assumption that the Bragg diffraction pattern of matter is mainly determined by the Fourier spectrum of the electron density. According to this theory, the symmetry of a QC could be defined by a space group in an N-dimensional space, and its structure, by a three-dimensional cross section of a periodic structure in the same space. The radical distinction of QCs from modulated structures was that, in QCs, it is impossible to separate a unique 3D-periodic subsystem of strong Bragg reflections, which means that there is no average crystal structure with a three-dimensional periodicity whose small distortions could form a QC. Another approach to the simulation of an atomic QC structure was based on decoration of quasicrystal lattices or packings of atoms [4, 5]. Originally, the pentagonal quasicrystal lattice was proposed by Penrose [6], 10 years before the discovery of QCs. This quasilattice and many other quasicrystal packings consist only of two types of basis rhombs or rhombohedra, which can be interpreted [4, 5] as unit cells (tiles) containing atoms. In this approach, it was assumed that the structures of all tiles of the same type are identical, just as the structures of all unit cells are identical in the crystal.

For a few years since the discovery of QCs, the ideas of decoration of quasicrystal packings and the ideas of multidimensional crystallography have never been mixed and were often considered as incompatible. However, later, these approaches were mutually integrated. Originally, a compromise model of QC, later called the cluster model and compatible both with the ideas of the section of a multidimensional space and the ideas of decorating a quasicrystal lattice, was proposed by Burkov [7–9] for explaining the structure of the decagonal crystal of $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ [10]. According to Burkov's approach, the QC structure is formed only from one building block, namely, a symmetric cluster located in quasicrystal lattice sites. In contrast to crystal unit cells, the clusters in Burkov's model overlap but the number of different variants of the overlapping is minimal. For example, for the $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ structure, only two types of overlapping proved to be necessary. A similar cluster model was also proposed for the octagonal quasicrystal lattice of the MnSiAl alloy [11],

which is considered in the present paper. However, in contrast to Burkov's model, the clusters in the model described in [11] are not symmetric and have a much more complicated structure than the structure of square and orthorhombic cells of which they consist. Therefore, it seems more reasonable to describe the given quasicrystal structure beyond the cluster approach.

The aim of the present work is to obtain a quasicrystal lattice corresponding to the structure of the octagonal QC of MnSiAl in the framework of the Landau theory of crystallization [12, 13]. In this case, the concepts of multidimensional crystallography are not used explicitly. At the same time, the quasicrystal structure obtained by minimizing the free energy proves to be identical to the quasicrystal lattice generated by the method of projection window, usual for multidimensional crystallography, which gives a new physical justification for application of methods of multidimensional crystallography.

2. CONSTRUCTION OF QUASICRYSTAL STRUCTURES IN THE FRAMEWORK OF THE LANDAU THEORY OF CRYSTALLIZATION

As is known, the free energy in the Landau theory is expanded in powers of the amplitudes ρ_k of the critical density waves [12, 13]. In contrast to the original version of the theory, we do not assume the amplitudes ρ_k to be small and explicitly take into account the dependence of ρ_k on the coordinates of the quasicrystal lattice sites, which enables us to apply the Landau theory for determining the quasicrystal lattice site positions. Moreover, when minimizing the free energy, we impose simplest constraints on the possible distances between neighboring sites, because a quasicrystal lattice appropriate for constructing the MnSiAl structure must consist only of two types of nonoverlapping unit cells: a square and a 45° rhomb [11]. According to the Landau theory [12, 13], the structural units density distribution near the crystallization point can be written as

$$\rho(\mathbf{R}) = \rho_0 + \delta\rho(\mathbf{R}), \tag{1}$$

where ρ_0 is the density before crystallization and $\delta\rho(\mathbf{R})$ is the critical additive term in the density function caused by formation of the quasicrystal order. The function $\delta\rho(\mathbf{R})$ is transformed by one irreducible representation of the symmetry group of the isotropic state and, for the octagonal low-symmetry phase, the expansion of this function into plane waves takes the form

$$\delta\rho(\mathbf{R}) = \sum_{k=0}^{7} \rho_k \exp(i\mathbf{b}_k\mathbf{R}), \tag{2}$$

where $\mathbf{R}$ is the radius vector and $\mathbf{b}_k = b^0\langle\cos(k\pi/4), \sin(k\pi/4)\rangle$. Since $\rho_k = |\rho_k|\exp(i\phi_k^0)$ and the deviations of the density $\delta\rho(\mathbf{R})$ are real, we have $\rho_0 = \rho_4^*$, $\rho_1 = \rho_5^*$, $\rho_2 = \rho_6^*$, and $\rho_3 = \rho_7^*$, where the asterisk means the complex conjugate. Therefore, the number of independent phases ϕ_k^0 is 4.

The simplest expansion of the Landau free energy up to the sixth-order term can be represented in the given case as an invariant function of the amplitudes ρ_k:

$$F = F_1 I_1 + F_2 I_2 + F_3 I_1^2 + F_4 I_1^3 + F_5 I_1^2 I_2, \tag{3}$$

where $F_i = F_i(P, T)$ is a phenomenological coefficient depending on temperature T and pressure P; $I_1 = \rho_0\rho_4 + \rho_1\rho_5 + \rho_2\rho_6 + \rho_3\rho_7$; and $I_2 = \rho_0\rho_1\rho_4\rho_5 + \rho_2\rho_3\rho_6\rho_7 + \rho_2\rho_3\rho_7\rho_8$.

The invariants I_1 and I_2 are independent of the phases ϕ_k^0 as any other higher-order terms that can be included into energy (3). Therefore, in any case, the free energy of the octagonal state will be independent of the four phases ϕ_k^0. Two of the four linear orthogonal combinations of these phases correspond to the arbitrary choice of the origin of coordinates and two others, to the phason degrees of freedom of the given QC [14].

The classical Landau theories of crystallization and phase transition did not consider an explicit dependence of the order parameter on the atomic coordinates. For the first time, such dependence was taken into account in [15] for constructing the theory of reconstructive phase transitions between crystal phases not connected by the group–subgroup relations. The use of this idea has led to solution of complex crystallographic problems [16]. For calculating the coordinates of quasicrystal packing sites $\mathbf{r}_n$, we will follow the same principle and substitute the amplitudes $\rho_k(\mathbf{r}_n) = \frac{1}{S}\sum_{n=1}^{M}\exp(-i\mathbf{b}_k\mathbf{r}_n)$ into energy (3). Here, M is the number of sites and S is the area of the structure. After that, minimizing energy (3), we can find the quasicrystal site coordinates $\mathbf{r}_n$. However, the solution of this problem is nontrivial and goes beyond the framework of this work. Therefore, we will only replace expansion (3) by the effective free energy of the octagonal phase. Its symmetry leads to the equality of all moduli $|\rho_k|$. Using the parameterization of phases via the Goldstone variables $\mathbf{u}$ and $\mathbf{v}$, the function $\delta\rho(\mathbf{R})$ can be rewritten in the following real form:

$$\delta\rho(\mathbf{R}) = 2\rho_\Delta \sum_{n=0}^{3} \cos(\mathbf{b}_n\mathbf{R} + \phi_n^0), \tag{4}$$

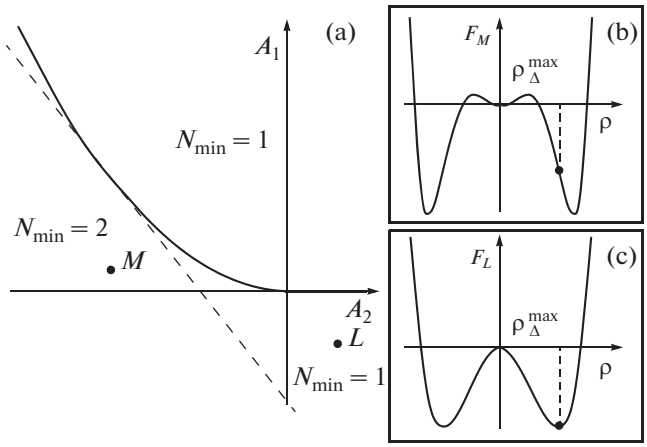


Fig. 1. Phase diagram corresponding to the effective free energy (5). (a) Regions of stability of the solutions. Bold lines separate the diagram into regions with different numbers of nonequivalent minima $N_{\min}$ of the free energy $F_q(\rho_\Delta)$. The minimum $\rho_\Delta = 0$ (liquid state) exists only in the region $A_1 > 0$, whereas the limiting phase $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ exists only to the left from the dashed line. In this wide region, the minimization of the free energy is equivalent to the maximization of the effective order parameter. Insets (b) and (c) show the form of function (5) in the regions containing the points M and L and situated to the left and right from the dashed line, respectively.

where $\phi_n^0 = \mathbf{b}_n\mathbf{u} + \mathbf{b}_n^\perp\mathbf{v}$, $\rho_\Delta = |\rho_k|$, $\mathbf{b}_n = b^0\langle\cos(n\pi/4), \sin(n\pi/4)\rangle$, and $\mathbf{b}_n^\perp = b^0\langle\cos(n3\pi/4), \sin(n3\pi/4)\rangle$. Therefore, free energy (3) is simplified to

$$F_q = A_1\rho_\Delta^2 + A_2\rho_\Delta^4 + A_3\rho_\Delta^6, \tag{5}$$

where the coefficients A_i linearly depend on the coefficients F_i of free energy (3). The coefficient A_3 takes only positive values, which is directly connected with the existence of the global minimum of energy (5).

The effective order parameter ρ_Δ must be completely symmetric in the low-symmetry phase [17] and, therefore, can be written as the mean of the amplitudes ρ_k:

$$\rho_\Delta = \frac{1}{4S}\sum_{n=0}^{3}\sum_{i=1}^{M}\cos(\mathbf{b}_n\mathbf{r}_i + \phi_n^0). \tag{6}$$

The order parameter ρ_Δ (6) is always bounded by its maximum value: $|\rho_\Delta| \le \rho_\Delta^{\max}$. This restriction is determined by its dependence on the site coordinates $\mathbf{r}_i$. The maximum of quantity (6), $\rho_\Delta \le \rho_\Delta^{\max}$, is attained when all maxima ($\delta\rho(\mathbf{r}_i) > \rho_{cf}$) of function (4) coincide with the quasicrystal lattice site coordinates $\mathbf{r}_i$. The cutoff parameter ρ_{cf} is determined by the surface site concentration M/S. It should also be noted that determining the coordinates $\mathbf{r}_i$ in the framework of effective potential (5) is impossible if the composite function of the site coordinates $F_q = F_q(\rho_\Delta(\mathbf{r}_i))$ has the global minimum at the point $\rho_\Delta = \rho_\Delta^0$, where $|\rho_\Delta^0| \le \rho_\Delta^{\max}$ (see Fig. 1c). In this case, the equality $\rho_\Delta(\mathbf{r}_i) = \rho_\Delta^0$ is insufficient for determining the coordinates $\mathbf{r}_i$. On the contrary, let $\partial_{\rho_\Delta}F_q(\rho_\Delta) \le 0$ (the function $F_q(\rho_\Delta)$ decreases) at the point $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ (see Fig. 1b). Then, the global maximum of the composite function $F_q = F_q(\rho_\Delta(\mathbf{r}_i))$ is attained at the same point $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ and the values of $\mathbf{r}_i$ are obtained by the maximization of order parameter (6). The range of the phase diagram $\partial_{\rho_\Delta}F_q(\rho_\Delta^{\max}) = 0$, which corresponds to the stable state, is situated to the left of the dashed line $A_1 = -2A_2\rho_\Delta^2 - 3A_3\rho_\Delta^4$, where $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ (see Fig. 1). In this range, minimizing the free energy is equivalent to maximizing the effective order parameter (6).

Now, let us analyze the structure obtained as a result of maximizing order parameter (6). For maximizing (6), the quasicrystal lattice sites must be situated at the highest maxima of function (4). For finding the coordinates $\mathbf{R} = \mathbf{r}_j$ of such sites, we use the following system:

$$\mathbf{b}_n\mathbf{r}_j + \Delta\phi_n^j + \phi_n^0 = 2\pi N_n^j, \tag{7}$$

where N_n^j are integer numbers, $n = 0, 1, 2, 3$, and $\Delta\phi_n^j$ are small phase deviations. These phase deviations appear because the waves entering into superposition (4) are mutually incommensurable and, even at the highest maxima of function (4), the phase of each wave slightly differs from $2\pi N_n^j$. After the parameterization of the small phase deviations $\Delta\phi_n^j$ by 2-dimensional vectors $\Delta\mathbf{r}_j$ and $\mathbf{r}_j^\perp$: $\Delta\phi_n^j = \mathbf{b}_n\Delta\mathbf{r}_j + \mathbf{b}_n^\perp\mathbf{r}_j^\perp$, the solution of system (7) can be written in the following form:

$$\mathbf{r}_j + \Delta\mathbf{r}_j = \sum_{i=0}^{3} N_i^j\mathbf{a}_i - \mathbf{u}, \tag{8}$$

$$\mathbf{r}_j^\perp = \sum_{i=0}^{3} N_i^j\mathbf{a}_i^\perp - \mathbf{v}, \tag{9}$$

where $\mathbf{u}$ and $\mathbf{v}$ are the homogeneous phonon and phason shifts of the structure, respectively; $\mathbf{a}_i = \frac{\pi}{b_0}(\cos(i\pi/4), \sin(i\pi/4))$ and $\mathbf{a}_i = \frac{\pi}{b_0}(\cos(i3\pi/4), \sin(i3\pi/4))$, $i = 0, 1, 2, 3$. Near any high maximum $\mathbf{r}_j$, function (4) can be approximated as

$$\delta\rho(\mathbf{R}) \approx 2\rho_\Delta\left(4 - \sum_{n=0}^{3}(\Delta\phi_{2n}^j)^2/2\right).$$

Hence, the coordinates of this maximum can be represented as

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_j = \sum_{i=0}^{3} N_{2i}^{j}\mathbf{a}_i - \mathbf{u}, \quad (10)$$

and the value of the function at the maximum, as

$$\delta\rho(\mathbf{r}_j) \approx 2\rho_\Delta(4 - (\mathbf{r}_j^\perp)^2 b_0^2). \quad (11)$$

Therefore, the deviations $\Delta\mathbf{r}_j$ in relation (8) are small and $|\Delta\mathbf{r}_j| \ll |\mathbf{r}_j^\perp|$ for any high maximum of function (4). Expressions (8)–(9) completely coincide with the ordinary equations for projecting a plane octagonal quasicrystal lattice from the four-dimensional space. In Fig. 2, the density function (4) in the region $\delta\rho(\mathbf{R}) > 1.5\rho_\Delta$ is shown and the corresponding sites from the four-dimensional space are projected. We can see a very good coincidence of the most intensive maxima $\delta\rho(\mathbf{r}_i)$ with the projections of sites from the four-dimensional space. All the maxima $\delta\rho(\mathbf{r}_j) > 1.5\rho_\Delta$ are uniquely indexed by integer indices N_n^j. In the scale of the figure, the deviations $\Delta\mathbf{r}_j$ between the positions of the maxima and projections of the sites from the four-dimensional space are practically unnoticeable.

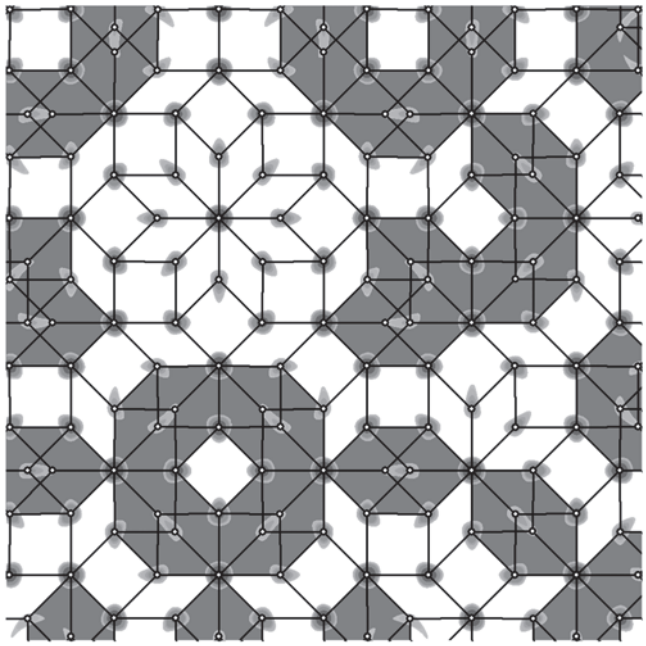


Fig. 2. Density function (4) in the region $\delta\rho(\mathbf{R}) > 1.5\rho_\Delta$ and projections of the sites in the 4D-space that correspond to the maxima of function $\delta\rho(\mathbf{R})$. The variation of color from light gray to black corresponds to the variation in the function $\delta\rho(\mathbf{R})$ from $1.5\rho_\Delta$ to $8\rho_\Delta$. The vertices of the constructed quasicrystal lattice coincide with the maxima of $\delta\rho(\mathbf{R})$ and only slightly deviate from ideal positions (10) shown by empty circles.

3. MINIMIZATION CONDITIONS FOR THE LANDAU FREE ENERGY IN THE CASE OF OCTAGONAL QUASICRYSTALS

Let us analyze the quasicrystal lattice shown in Fig. 2 in more detail. As well as the ideal octagonal mosaic used in [11] for constructing a model of the MnSiAl structure, the lattice shown in Fig. 2 consists of squares and rhombs. However, some squares in this lattice overlap. The overlapping takes place in the regions marked in Fig. 2 with dark gray color. In this case, the atom motifs defined by overlapping square cells are not coherent (see the arrangement of atoms in square cells in Figs. 1 and 2 in [11]). The resulting intersections of structural elements, obviously, are caused by the presence of odd sites, which must be excluded. It is readily seen from Fig. 2 that the pairs of sites one of which is odd are the nearest neighbors. The distance between them is approximately $\sqrt{2} - 1$ times smaller than the unit cell side length. For a lattice whose vertices are the maxima of the function $\delta\rho(\mathbf{R})$, this relation between distances is satisfied with a very good accuracy, because all the maxima of $\delta\rho(\mathbf{R})$ in the region $\delta\rho(\mathbf{R}) > 1.5\rho_\Delta$ practically coincide with projections of the sites in four-dimensional space (10).

Thus, it becomes clear that the process of minimizing free energy (5) (and maximizing amplitude (6)) must be conditional; namely, it is necessary to take into account geometrical restrictions on the inclusion of the coordinates of the maximum of the function $\delta\rho(\mathbf{R})$ into the set of sites of the constructed quasicrystal lattice. The introduced restriction is the prohibition of the simultaneous arrangement of two quasicrystal lattice sites in the pair of maxima separated by one of the eight vectors $\mathbf{S}_i$ translating the nearest maxima of $\delta\rho(\mathbf{R})$ into one another. Then, it is obvious that free energy (5) is maximized by the arrangement of quasicrystal lattice sites over the maxima of function (4) such that the quasicrystal lattice site is situated at the maximum higher than all its neighbors separated with this maximum by vectors $\mathbf{S}_i$. Figure 3 shows an ideal octagonal quasicrystal lattice constructed by the conditional minimization of energy (5). The sites of the quasicrystal lattice are the maxima of function (4).

Now, let us explain the physical meaning of vectors $\mathbf{S}_i$, which lead to the impossibility of overlapping of unit cells in the MnSiAl structure. If the Goldstone degree of freedom $\mathbf{v}$ is constant, the switchings between the maxima associated with these vectors correspond to phason jumps with the minimum entropy that are compatible with the real geometry of space of the considered quasicrystal lattice. These phason jumps switch one position at the center of an oblate hexagon consisting of a square and two rhombs (such hexagons are marked in Fig. 2 with gray color). In this case, the hexagon remains to be divided into two rhombs and a square. Jumps to a greater distance, not corresponding to the star of vectors $\mathbf{S}_i$, theoretically,

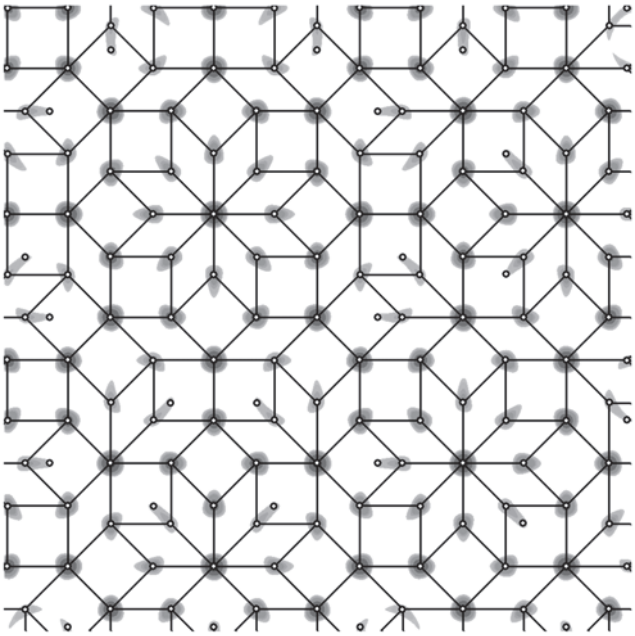


Fig. 3. Octagonal quasilattice of the MnSiAl quasicrystal, constructed in the framework of the Landau theory of crystallization. The maxima of density function (4) in the region $\delta\rho(\mathbf{R}) > 1.5\rho_\Delta$ are represented by empty circles. The maxima of function $\delta\rho(\mathbf{R})$ not included into the quasilattice are excluded by the considered procedure of conditional minimization of free energy (5).

can have a lower excitation energy ΔF_q, but such switching over positions is obviously incompatible with the geometry of the given quasicrystal lattice. Such interpretation of $\mathbf{S}_i$ can make it possible to apply our theory to quasicrystal structures that cannot be described in the framework of the approach based on two unit cells [18]. For all types of QCs, the most intensive maxima of density function (2) are associated with the quasicrystal lattice sites that are most stable against a unit phason excitation. For example, in Fig. 3, the lattice sites corresponding to the stable state coincide with the most intensive maxima of the density function, marked by the darkest color, whereas the sites with a high probability of phason jumps may be associated with vectors $\mathbf{S}_i$ and matched with the less intensive maxima of the density function, marked with lighter colors. A similar phason-energy hierarchy of unstable regions situated on a stable body follows from the consideration of the electron stabilization of a QC in the framework of the Hume–Rothery mechanism [19].

Now, let us consider the proposed algorithm of constructing an octagonal quasicrystal lattice from the viewpoint of traditional multidimensional crystallography. It should be noted that, since maxima (4) are enumerated by integer indices N_n^j, vectors $\mathbf{S}_i$ (within small deviations $\Delta\mathbf{r}_j$) are parallel projections of 4D translations. They all are symmetry-equivalent to the translation $\mathbf{Z}_1 = \langle 1, 0, 0, 0\rangle$ and are obtained from it by a cyclic perturbation and an inversion. Then, using relation (11), the above-described energy algorithm of constructing an octagonal quasicrystal lattice can be reformulated as follows: a site of the 4D-space is projected into a quasicrystal lattice if the neighbors of this site translated from it by vectors $\mathbf{Z}_i$ and characterized by a smaller value $\left|\mathbf{r}_j^\perp\right|$ are absent. It can be easily checked that this formulation of the algorithm for the selection of sites is equivalent to testing in which the perpendicular coordinates of the site $\mathbf{r}_j^\perp$ fall within a projection window in the form of a regular octagon with the distance between the opposite sides equal to the length of the perpendicular projection of vector $\mathbf{Z}_1$.

It is also worth noting that this octagonal quasicrystal lattice, constructed on the maxima of density waves (4), is the first one in the series of self-similar quasicrystal lattices with successively larger edge lengths, which are also constructed on the maxima of the same function (4). In particular, if we change the condition of minimization of energy (5) and take $\tau = \sqrt{2} + 1$ times greater lengths of vectors $\mathbf{S}_i$ (in this case, they will be parallel projection of 4D-translations symmetry-equivalent to the translation $\langle 1, 1, 1, 0\rangle$), then we will obtain an octagonal quasicrystal lattice with τ times greater edge lengths. For each subsequent quasicrystal lattice in the given series, the ratio of the length of the maximum deviation $\Delta\mathbf{r}_j$ to the quasicrystal lattice edge will decrease and the positions of the maxima of functions (4) included into the lattice will coincide better and better with the positions of the corresponding projections of sites of the 4D-space.

4. CONCLUSIONS

In the framework of the Landau theory of crystallization, formation of many quasicrystal lattice structures can be described in a similar way. In particular, by minimizing the free energy depending on one irreducible order parameter, one can obtain the coordinates of sites of the following quasicrystal lattices: the Penrose pentagonal packing formed from pentagons, rhombs, and stars (sometimes, truncated) [6]; the Amman–Mackay packing from oblate and prolate rhombs [20]; the dodecagonal packing consisting of squares, regular triangles, and oblate hexagons [21]. In all cases, ideal quasilattices are obtained by minimizing the free energy with allowance for the prohibition of the simultaneous arrangement of atoms in pairs of positions separated by definite vectors $\mathbf{S}_i$. Thus, the crystallographic concept of constructing quasilattices by projecting sites of a multidimensional space with the use of a projection window acquires the earlier unknown physical justification. The same quasicrystal lattices can be obtained in the framework of the Landau theory of crystallization by minimizing the corre-

sponding free energy with allowance for simplest constraints on the relative position of structural units in the quasicrystalline phase.

REFERENCES

1. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
2. P. M. de Wolff, Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr. **30**, 777 (1974).
3. T. Janssen, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **42**, 261 (1986).
4. M. Duneau and A. Katz. Phys. Rev. Lett. **54**, 2688 (1985).
5. A. Katz and M. Duneau, J. Phys. (Paris). **47**, 181 (1986).
6. R. Penrose, Bull. Inst. Math. Appl. **10**, 266 (1974).
7. D. Romeu, Int. J. Mod. Phys. B **2**, 265 (1988).
8. J. L. Aragón, D. Romeu, and A. Gómez, Phys. Rev. B: Condens. Matter **44**, 584 (1991).
9. S. E. Burkov, Phys. Rev. Lett. **67**, 614 (1991).
10. A. Yamamoto, Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., Ser. A **42**, 207 (1996).
11. S. I. Ben-Abraham and F. Gahler, Phys. Rev. B: Condens. Matter **60**, 860 (1999).
12. L. D. Landau, *On the Theory of Phase Transitions I* (Nauka, Moscow, 1969), Vol. 1, p. 234 [in Russian].
13. L. D. Landau, *On the Theory of Phase Transitions II* (Nauka, Moscow, 1969), Vol. 2, p. 253 [in Russian].
14. D. Levine, T. C. Lubensky, S. Ostlund, S. Ramaswamy, and P. J. Steinhardt, Phys. Rev. Lett. **14**, 1520 (1985).
15. V. P. Dmitriev, S. B. Roshal, Yu. M. Gufan, and P. Toledano, Phys. Rev. Lett. **60**, 1958 (1988).
16. P. Toledano and V. Dmitriev, *Reconstructive Phase Transitions in Crystals and Quasicrystals* (World Scientific, Singapore, 1996).
17. J. L. Birman, *Theory of Crystal Space Groups and Infra-Red and Raman Lattice Processes of Insulating Crystals* (Springer-Verlag, Berlin, 1974).
18. S. Fischer, A. Exner, K. Zielske, J. Perlich, S. Deloudi, W. Steurer, P. Lindner, and S. Forster, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 1810 (2011).
19. C. Janot, *Quasicrystals: A Primer* (Oxford University Press, Oxford, 1997).
20. A. L. Mackay, Physica A (Amsterdam) **114**, 609 (1982).
21. F. Gahler, in *Quasicrystalline Materials*, Ed. by Ch. Janot and J. M. Dubois (World Scientific, Singapore, 1988), p. 272.

Translated by E.V. Chernokozhin

Resumé

Le nombre croissant de nanostructures physiques et biologiques sont caractérisées par l'ordre non-cristallin et par les propriétés physiques et biologiques non-conventionnels. Parmi ses systèmes il faut distinguer les capsides virales. Ces coquilles solides qui sont formées par un certain nombre de copies de la même protéine protègent le virus des agressions et facilitent le processus d'infection de la cellule hôte. La distribution des positions de protéines dans une capside est très régulière et montre un degré très élevé d'ordre, aussi bien orientationnel que positionnel. Les capsides virales de topologie sphérique possèdent la symétrie icosaédrique compatible avec l'ordre cristallin local, mais incompatible avec la symétrie cristalline globale et interdite dans les structures périodiques.
Ici, sur l'exemple des Papovavirus, nous montrons l'existence d'un nouveau type d'organisation qui résulte dans l'ordre quasicristallin pentagonal chiral de protéines dans des capsides de topologie sphérique et géométrie dodécaédrique. La formation de cet ordre est décrite dans le cadre de la théorie de Landau de cristallisation. Les particularités de la structure sont élucidées grâce à la théorie d'élasticité des quasicristaux comme le résultat de la déformation phason nonlinéaire.
La généralisation de la théorie de Landau de cristallisation que nous proposons permet également de décrire des structures quasicristallines octogonales et décagonales grâce à la minimisation contrainte de l'énergie libre, et donne un nouveau sens physique à la notion de « fenêtre de projection » utilisée dans la cristallographie multidimensionnelle.

Mot-clés : capside de virus, symétrie icosaédrique, quasicristaux, géométrie dodécaédrique, théorie de cristallisation de Landau, déformation phason

---

Landau theory of crystallization and density waves approach in complex systems

Abstract

A growing number of physical and biological nanostructures are characterized by non-crystalline order and by unconventional physical and biological properties. Among these systems one can distinguish viral capsids. These solid shells formed by a certain number of copies of the same protein protect viruses from aggressions and facilitate infection of the host cell. Protein distribution in a capsid is quite regular and shows high degree of order, both orientational and positional. Viral capsids with spherical topology have icosahedral symmetry compatible with local crystalline order but incompatible with the global one and forbidden in periodic structures.
Here, on the example of Papovaviruses we show the existence of a new type of organization which results in the chiral pentagonal quasicrystalline order of proteins in capsids with spherical topology and dodecahedral geometry. The formation of this order is described in the frame of the Landau theory of crystallization. The theory of elasticity of quasicrystals is used to show that the structure peculiarities result from the non-linear phason strain.
Generalization of the proposed Landau theory of crystallization allows us to to describe octagonal and decagonal quasicrystalline structures using constrained minimization of the free energy, thus giving a new physical sense to the « projection window » notion used in multi-dimensional crystallography.

Key words : viral capsid, icosahedral symmetry, quasicrystals, dodecahedral geometry, Landau theory of crystallization, phason strain.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Коневцова Ольга Викторовна

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛАНДАУ И ПОДХОД ВОЛН ПЛОТНОСТИ В КОМПЛЕКСНЫХ СИСТЕМАХ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители: профессор кафедры нанотехнологии Южного федерального университета **Рошаль** Сергей Бернардович

профессор Университета Монпелье 2 **Лорман** Владимир Лазаревич

Ростов-на-Дону

2013

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 4

1 Современные представления о структурах вирусных капсидов и квазикристаллах и основных принципах их формирования 10

1.1 Теория квазиэквивалентности Каспара и Клуга 11

1.2 Капсид вируса как физическая система 15

1.3 Теория кристаллизации Ландау 16

1.4 Теория конденсирующихся волн плотности и структуры икосаэдрических капсидов 22

1.5 Квазикристаллическая теория формирования вирусных капсидов 28

1.6 Квазикристаллические структуры 30

2 Теория кристаллизации квазикристаллических структур 40

2.1 Построение квазикристаллической структуры октагонального квазикристалла MnSiAl в рамках теории кристаллизации Ландау 40

2.2 Условная минимизация свободной энергии Ландау в случае октагональных квазикристаллов 46

2.3 Теория кристаллизации Ландау и квазикристаллические структуры в кластерном приближении 52

2.4 Минимизация свободной энергии Ландау с учетом ограничений накладываемых внутренней структурой кластеров 60

3 Хиральный квазикристаллический порядок и додекаэдрическая геометрия капсидов семейства паповавирусов 67

3.1 Локальный пентагональный порядок распределения белков в капсиде вируса бычьей папилломы 67

3.2 Пентагональная укладка Пенроуза и структура капсида вируса бычьей папилломы 72

3.3 Неоднородная фазонная деформация пентагональной укладки Пенроуза, необходимая для образования хирального порядка протеинов.. 75

4 Тайлинговый подход, додекагональная геометрия и структуры некоторых сферических вирусных капсидов 83

4.1 Капсид вируса бычьей папилломы и принцип квазиэквивалентности Каспара и Клуга..... 83

4.2 Тайлинговый подход для капсидов некоторых сферических вирусов .. 87

4.3 Хиральный пентагональный порядок организации протеинов в капсидах некоторых малых вирусов..... 93

Заключение 103

Список цитированной литературы 104

Введение

Актуальность темы

Развитие экспериментальных методов исследования наноструктур и структур с некристаллическим порядком привело к более глубокому пониманию свойств некоторых физических и биологических объектов, изучаемых физикой конденсированного состояния. Среди последних отдельно стоит выделить капсиды – твердые вирусные оболочки, сформированные множеством идентичных копий одной, реже нескольких, белковых молекул. Они сохраняют геном вируса от внешних воздействий и способствуют процессу инфицирования. В то время как окончательное формирование капсида нуждается в специфических биологических событиях, начальные этапы самосборки представляют собой пассивные физические процессы.

Расположение белков в капсиде является регулярным, симметричным и показывает высокую степень позиционного и ориентационного упорядочения. Вирусным капсидам со сферической топологией свойственна глобальная икосаэдрическая симметрия, сочетающаяся с областями локального кристаллического порядка. В то же время икосаэдрическая симметрия несовместима с глобальной кристаллической и запрещена в периодических структурах. Однако дифракционная картина некоторых металлических сплавов имеет икосаэдрическую симметрию и подобно дифракционной картине от традиционных кристаллов состоит из регулярно расположенных ярких рефлексов. Этот удивительный факт, обнаруженный в 1984 году, вызвал огромный интерес, а открытые металлические сплавы были названы квазикристаллами. Позже были идентифицированы квазикристаллы с октагональной, декагональной и додекагональной симметрией.

Однако, несмотря на огромное количество экспериментальных данных, физические механизмы формирования таких комплексных систем как вирусные капсиды и квазикристаллы остаются все еще неясными. Поэтому развиваемая в данной диссертации теория самосборки вирусных оболочек и квазикристаллических решеток, основанная на подходе волн плотности Ландау, является **актуальной**.

Цели и задачи работы

Цель работы: построение теории, описывающей механизмы самосборки структур вирусных капсидов и квазикристаллических решеток в рамках теории кристаллизации Ландау.

Для реализации поставленной цели решались следующие основные **задачи:**

- построить модели квазикристаллических структур с октагональной и додекагональной симметрией в рамках теории кристаллизации Ландау;
- провести анализ вирусных капсидов, структуры которых невозможно интерпретировать в рамках существующих моделей;
- изучить основные принципы формирования структур вирусных капсидов и показать их связь с теорией кристаллизации;
- разработать теорию, позволяющую описывать структуры вирусных капсидов, включая не объясненные ранее, в рамках существующих моделей.

Объекты исследований:

- квазикристаллические сплавы MnSiAl и $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$;
- вирус бычьей папилломы и капсиды вирусов семейства Papovavirus;
- сателлитный вирус табачной мозаики;
- L-A вирус;
- вирус лихорадки;

– cowpea chlorotic mottle virus;
– вирус синдбис;
– maize streak virus geminate particle.

Научная новизна

В ходе выполнения работы **впервые:**

– развита теория кристаллизации квазикристаллических структур, не использующая для описания квазикристаллического порядка концепций многомерной кристаллографии;

– показано существование совершенно нового типа организации, приводящего к хиральному квазикристаллическому пентагональному порядку белковых молекул в капсиде со сферической топологией и додекаэдрической геометрией;

– обобщена классическая теория квазикристаллов, для того чтобы объяснить хиральный пентагональный порядок, и показано, что нелинейные фазонные деформации приводят к нарушению зеркальной симметрии в структуре;

– установлена связь между хиральным порядком белковых единиц и топологией вирусного капсида;

– предложен основанный на принципах квазиэквивалентности геометрический тайлинговый подход, описывающий капсиды малых вирусов со сферической топологией;

– обобщены и объединены физические концепции формирования вирусных оболочек в рамках теории кристаллизации Ландау и минимизации фонон-фазонной упругой энергии вирусного квазикристаллического порядка.

Практическая значимость

С помощью обобщения теории упругости квазикристаллов, предложенного в данной работе, удалось объяснить процесс формирования капсидов семейства Паповавирусов. Описание образования квазирешеток в

рамках теории кристаллизации Ландау позволило развить модель формирования вирусов семейства Паповавирусов для случая малых вирусов со сферической топологией. Таким образом, была впервые предложена обобщенная теория, позволяющая описывать самосборку капсидов не только вирусов со сферической топологией, но и вирусов, которые имеют промежуточную форму между сферической и ярко выраженной граненной.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Координаты узлов квазикристаллической решетки октагональнальных и декагональных квазикристаллов рассчитываются путем условной минимизации свободной энергии Ландау, необходимость чего обуславливается определенными особенностями локального атомного порядка в квазикристаллических структурах.

2. В структуре капсидов семейства Паповавирусов обнаружен новый тип организации наночастиц - хиральный квазикристаллический порядок, соразмерный с додекаэдрической геометрией вирусной оболочки.

3. Хиральный пентагональный порядок вирусных оболочек семейства Паповавирусов объясняется в рамках классической теории упругости квазикристаллов нелинейной фазонной деформацией, конечной причиной которой является обычная неоднородная деформация додекаэдрических граней капсида, возникающая в результате их выпучивания.

4. Теория, объясняющая процессы формирования капсидов вирусов, как со сферической, так и с промежуточной формой со слабо выраженной огранкой, разработана на основе обобщения и объединения подхода, описывающего процессы формирования капсидов семейства Паповавирусов, с концепцией образования капсидов малых вирусов в рамках теории кристаллизации Ландау.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на IV Международной конференции "Актуальные проблемы биологии, нанотехнологий и медицины" (Ростов-на-Дону, 2011), 6th International Conference "From Solid State to Biophysics VI" (Croatia, 2012), Международной научно-технической конференции "Нанотехнологии - 2012" (Таганрог, 2012), 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (Ekaterinburg, 2012), Workshop on Physical Virology, Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics (Italy, 2012), 47-ой Школе ФГБУ «ПИЯФ» по Физике Конденсированного Состояния (Санкт-Петербург, 2013), International Symposium on Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications PHENMA2013 (Taiwan, 2013), International Summer School Fundamental Problems of Statistical Physics XIII (Belgium, 2013), V Международной конференции "Актуальные проблемы биологии, нанотехнологий и медицины" (Ростов-на-Дону, 2013).

Публикации

Основные результаты диссертации отражены в 12 работах, из них 3 опубликованы в научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, 2 из них в международных журналах, 1 в российском рецензируемом журнале и 9 тезисов докладов, опубликованных в сборниках трудов всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора

Определение темы, планирование работы, постановка задач, формулировка моделей и обсуждение полученных результатов проводились совместно с научными руководителями, профессором кафедры нанотехнологии Рошалем С.Б. и профессором университета Монпелье 2 Лорманом В.Л. Автор лично составила программы для расчетов, выполнила

все вычисления, а также сформулировала основные результаты, выводы и научные положения, выносимые на защиту.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения и списка литературы, изложенных на 115 страницах. Диссертация содержит 28 рисунков, 1 таблицу, библиографию из 101 наименования.

1 Современные представления о структурах вирусных капсидов и квазикристаллах и основных принципах их формирования

Спонтанная самосборка простых единиц в более крупные комплексные структуры играет важную роль, как в области физики, так и в области молекулярной биологии. Ярким примером такого процесса является самосборка вирусных оболочек (капсидов). Капсид вируса играет ряд важных функций, защищая вирусный генетический материал от внешних воздействий и играя важную роль в передаче вирусного генома к подходящей клетке – носителя, способствуя тем самым процессу инфицирования [1].

Еще в 1955 году Френкель-Конрат и Вильямс [2] показали, что капсид вируса табачной мозаики может быть обратимо восстановлен в лаборатории из двухкомпонентного очищенного от генома раствора и белка, который включает в себя его цилиндрическая оболочка. Обратимость процесса самосборки была продемонстрирована и для ряда капсидов вирусов растений со сферической топологией [3]. Во всех этих случаях, самосборка происходила спонтанно, без локального потребления энергии.

Более того капсиды почти всех вирусов состоят из множества идентичных копий одной (реже нескольких) белковой молекулы, положения и ориентации которых демонстрируют высокий уровень пространственной организации на двумерной поверхности [1]. Поэтому, несмотря на незначительные размеры белков, вирусы представляют собой наноразмерные высокоупорядоченные системы, которые сочетают в своем жизненном цикле специфические свойства, закодированные в геноме, с общими физическими механизмами самоорганизации. Системы такого рода на протяжении многих лет изучались с помощью рентгеновской дифракции и электронной микроскопии [4]. Современные структурные данные, полученные в соответствующих физических экспериментах [5] наряду с информацией,

полученной из биохимических экспериментов, расширяют наше понимание о вирусах и средствах для борьбы с ними. Однако не менее важными являются и теоретические исследования в данной области.

1.1 Теория квазиэквивалентности Каспара и Клуга

Анализ структур капсидов вирусов восходит к пионерской работе Крика и Уотсона 1956 года [6], которые утверждали, что все малые вирусы построены из ограниченного количества идентичных молекул белка упакованных вместе на регулярной основе с кубической симметрией. Однако уже в 1960 году Каспар и Клуг получили первые экспериментальные данные, свидетельствующие об икосаэдрической симметрии вирусного капсида [7], а в 1962 году теми же авторами была предложена геометрическая модель, описывающая данный тип симметрии [4].

Икосаэдрическая симметрия структуры, состоящей из асимметричных белков и вследствие этого содержащей только поворотные элементы группы симметрии икосаэдра, требует наличия 60 различных эквивалентных положений (рис. 1.1). Если на каждой грани икосаэдра вокруг оси третьего порядка располагается по три молекулы белка, то это приводит к образованию икосаэдрической поверхности, состоящей из 60 белков, как это показано на рис. 1.1, а. Однако значительное количество вирусных капсидов образовано из большего числа протеинов, и не все субъединицы белка могут быть помещены в эквивалентные положения.

Исходя из данного факта, Каспар и Клуг сформулировали одну из основных проблем в области физической вирусологии – как построить оболочку с икосаэдричсекой симметрией из большого числа идентичных асимметричных субъединиц белка. Для решения этой проблемы Каспаром и Клугом была предложена так называемая теория квазиэквивалентности.

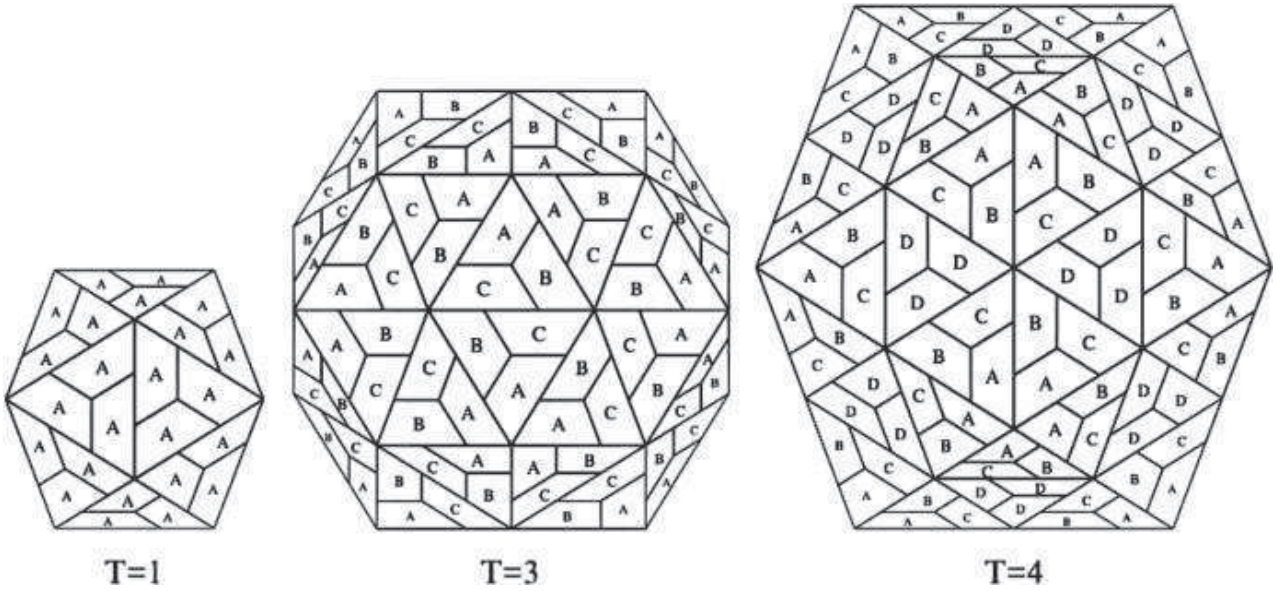


Рисунок 1.1 - Структуры икосаэдрических вирусных капсидов [8]. Позиции обозначенные A, B, C и D соответствуют расположению субъединиц белка, находящихся в неэквивалентных положениях. В случае когда T=1, все 60 молекул белка эквивалентны друг другу, однако при T>1 данная эквивалентность нарушается.

Согласно данной теории, икосаэдрический вирусный капсид состоит из капсомеров, а именно пентамеров и гексамеров. Гексамеры в основном плоские, в то время как пентамеры имеют выпуклую форму и образуют двенадцать вершин икосаэдра. Как правило, и гексамеры и пентамеры сформированы идентичными копиями одной и той же белковой молекулы, но имеют разное окружение в икосаэдре. Считается, что субъединицы сохраняют связь с соседними субъединицами с некоторым искажением или с так называемой "квазиэквивалентной" связью.

Пентамеры занимают двенадцать вершин икосаэдра и, следовательно, в структуре капсида всегда присутствует двенадцать пентамеров, но количество гексамеров зависит от размера вируса. Для объяснения данного факта рассмотрим гексагональную решетку (рис. 1.2), и для того чтобы получить структуру с осью пятого порядка вырежем 60° сектор (заштрихованная область на рис. 1.2) и соединим два края.

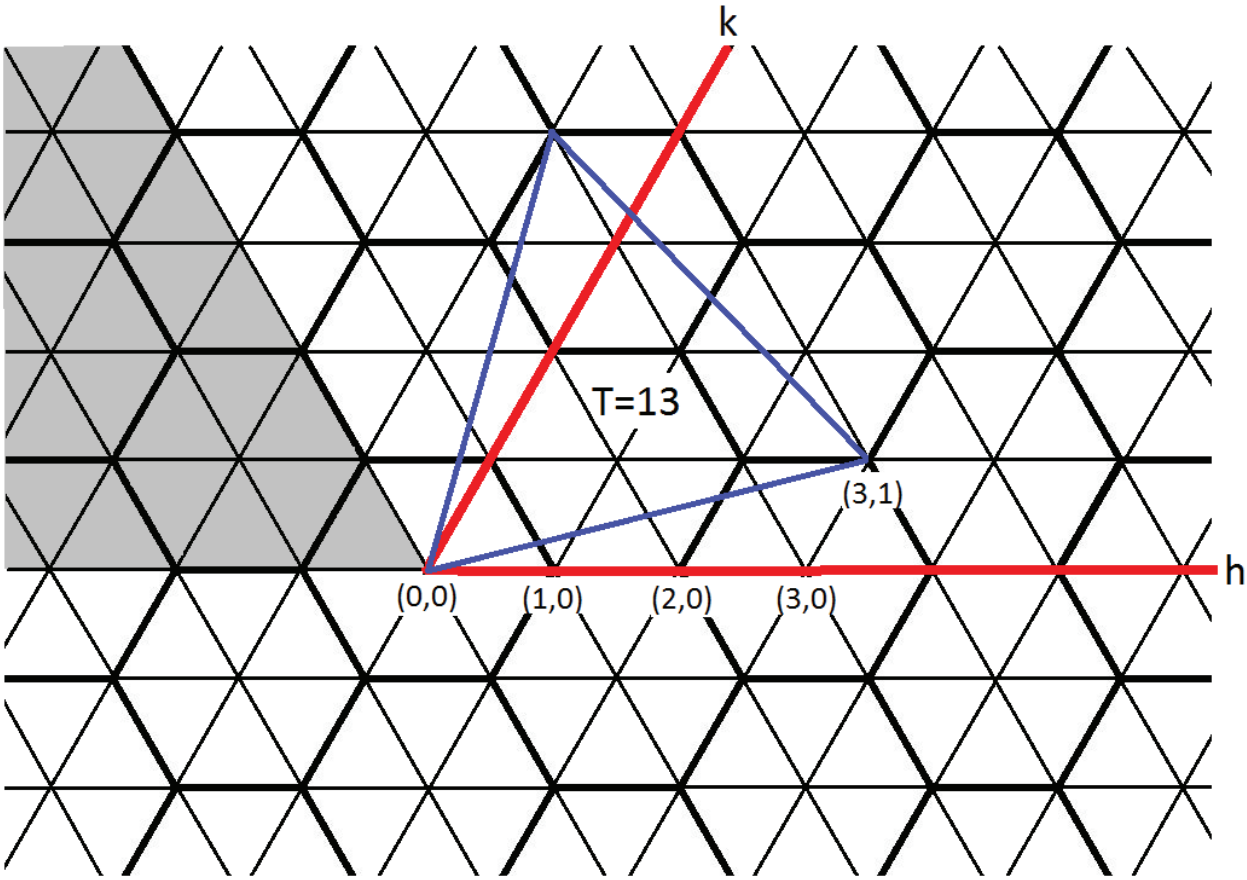


Рисунок 1.2 - Гексагональная решетка нанесенная на тригональную сетку. Показан выбор точки определяющей расположение пентамера. Значение параметра T соответствует числу элементов тригональной сетки, принадлежащих одной грани икосаэдра, и задается как $T = h^2 + k^2 + hk$, где (h,k) – координаты ближайшего пентамера в выбранной системе координат. Синий треугольник содержит T=13 элементов тригональной сетки.

Таким образом, из плоской структуры мы получаем объемную, содержащую выпуклый пентамер. Подчеркнем замечательную особенность этой операции, которая позволила Каспару и Клугу заявить, что их конструкция, "не нарушает тип химических связей в решетке" [4]. Действительно, склейка краев в этом случае представляет непрерывное соединение, так как до проведения этой операции края вырезанного сектора были эквивалентны и переводились друг в друга осью симметрии шестого порядка. Такую склейку следует сравнить со склейкой икосаэдра из развертки, нанесенной на тригональную структуру, которая, на первый

взгляд тоже не запрещена геометрией. Но в этом случае края 60 – градусных секторов окажутся симметрийно неэквивалентными относительно действия оси третьего порядка плоской структуры, и соединение краев приведет к формированию "шва" [9]. Поэтому полученная объемная структура сохраняет следы эквивалентности плоской гексагональной структуры, делая позиции различных орбит практически эквивалентными. В этом и заключается основной смысл концепции «квазиэквивалентности».

Следующий важный вопрос заключается в том, какую точку решетки выбрать в качестве ближайшей к пентамеру. Выберем произвольную точку решетки, совпадающую с центром одного из шестиугольников гексагональной решетки, в качестве начала координат. Две прямые линий, выходящие из начала координат и пересекающиеся под углом 60°, обозначим как оси h и k, а точку их пересечения как (h, k). Если ближайший пентамер расположен в точке (1,0), то икосаэдр состоит исключительно из пентамеров (рис. 1.1, а). Выбранная позиция однозначно определяет размер икосаэдра, как и Т-номер или триангуляционное число, которое может быть записано в следующем виде:

$$T = h^2 + k^2 + hk$$

где h и k - неотрицательные целые числа. Очевидно, что триангуляционное число может принимать только ряд значений, таких как 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13 и т.д. Так например на рис. 1.1 приведены примеры вирусных капсидов с T = 1, T = 2 и T = 4. Легко показать, что S = √ T представляет собой длину ребра икосаэдра равную длине некоторой трансляции плоской структуры. T определяет так же число элементов тригональной сетки принадлежащих одной грани икосаэдра. Так как в одном элементе тригональной сетки расположено 3 асимметричные белковые молекулы, и поскольку икосаэдр имеет 20 граней, получаем, что общее количество белковых субъединиц в капсиде равно 60T.

Таким образом, Каспаром и Клугом [4] была предложена геометрическая модель построения икосаэдрических оболочек, состоящих из сколь угодно большого числа белковых субъединиц, согласно которой белки вирусного капсида могут быть сгруппированы в капсомеры (гексамеры и пентамеры). Количество белков составляющих замкнутую поверхность равно 60T, где триангуляционное число (T) принимает ряд целочисленных значений, таких как 1, 3, 4, 7 и т.д. Электронные исследования и рентгеновская дифракция подтвердили, что с помощью числа T можно классифицировать почти все вирусы со сферической топологией [5].

1.2 Капсид вируса как физическая система

Быстрое развитие криоэлектронной микроскопии [5] и томографии [10] принесло качественно новую информации о распределении белка в вирусных капсидах и стимулировало теоретическую работу в этом направлении. Механические свойства капсидов с икосаэдрической симметрией были исследованы в работах [11-13], в которых удалось установить нестабильность предложенной Каспаром и Клугом икосаэдрической упаковки белковых капсомеров. Данная нестабильность приводит к возникновению огранки вирусов достаточно больших размеров по аналогии с продольной неустойчивостью дисклинаций в двумерных кристаллах. Предложенная модель, основанная на нелинейной физике тонких упругих оболочек, дает метод классификации формы вирусного капсида. Форма капсида зависит только от безразмерного числа Феппль-фон Кармана, характеризующего устойчивость оболочки относительно продавливания, $\gamma=YR^2/\kappa$, где Y - двумерным модуль Юнга белковой оболочки, κ - его жесткость при изгибе, а R - средний радиус вируса [11]. Сильная жесткость при изгибе способствует гладкой, почти сферической форме, в то время как слабая жесткость при изгибе приводит к резко граненой икосаэдрической форме. Данный результат был так же подтвержден в работе [12], где переход от

сферической формы капсида к граненой был исследован с точки зрения переключения мягких мод.

В работе [14] процесс самосборки вирусных капсидов был рассмотрен как термодинамический процесс. Результаты в этом направлении были получены с использованием существенных физических и геометрических упрощений. Взаимодействие между отдельными белковыми молекулами было заменено взаимодействием между капсомерами. Симметрия капсомеров была выбрана изотропной, а их форма доскообразной. Свободная энергия вирусного капсида была аппроксимирована энергией модельной системы, состоящей из двух типов дисков, расположенных на сферической поверхности. Предложенный парный потенциал взаимодействия дисков благоприятствовал икосаэдрической симметрии упаковки при определенном выборе модельных параметров [14]. И даже несмотря на ряд введенных упрощений данная теория не смогла объяснить появления экспериментально обнаруженных структур капсидов [15-19], которые не могут быть описаны с помощью геометрической модели Каспара и Клуга из-за условий накладываемых определенным выбором триангуляционного числа T. Первый шаг на пути решения данной проблемы был сделан в работе [9], где самосборка вирусных капсидов была рассмотрена в рамках теории кристаллизации Ландау.

1.3 Теория кристаллизации Ландау

В 1937 году Л.Д. Ландау попытался исследовать переход "изотропная жидкость - твердое тело" [20-21]. Основной интерес для исследования представляли не обычные фазовые переходы между жидкостью и кристаллами, то есть переходы, при которых скачком меняется состояние, в том числе и энергия, а переходы, при которых хотя симметрия и изменяется скачком, но состояние тела изменяется непрерывно, и в каждый момент времени, можно сказать, имеется ли тело той или иной симметрии.

Ландау ушел от идеализированного представления о решетке, в которой все атомы расположены на своих местах и не учитывается тепловое движение, и ввел распределение вероятностей $\rho(x, y, z)$. Если бы тело состояло из различных сортов атомов, то можно было бы ввести несколько функций ρ, которые определяли бы вероятности для каждого из сортов атомов. Вместо этого можно пользоваться только одной функций распределения, определяя ее, например, как функцию, задающую среднюю плотность заряда в каждой точке тела. В качестве такой функции выбирают плотность $\rho(x, y, z)$, которая определяет распределение атомов в рассматриваемом теле.

Важным свойством функции ρ является ее симметрия, то есть та группа преобразований координат, по отношению к которым ρ инвариантно. Эта группа и определяет симметрию тела. Очевидно, что для изотропных тел $\rho=const$, и если состояние тела меняется непрерывно, то непрерывно будет меняться и плотность ρ.

Пусть имеется кристалл с некоторой плотностью ρ_0, обладающий определенной симметрией. В точке перехода плотность начинает меняться и переходит в

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho, \tag{1.1}$$

где $\delta\rho$ мало по сравнению с ρ_0. Член $\delta\rho$ имеет также некоторую симметрию, но более низкую, чем ρ_0 (то есть не все элементы симметрии $\delta\rho$ являются элементами симметрии ρ_0; группа $\delta\rho$ есть подгруппа группы ρ_0). Ту же симметрию имеет тогда $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, так как сумма двух функций имеет симметрию менее симметричного слагаемого. Поэтому, если $\delta\rho$ характеризуется более высокой симметрией, чем ρ_0, то $\rho_0 + \delta\rho$ имеет ту же симметрию что и ρ_0, и никакого изменения симметрии тела не происходит [20-21].

При описании фазового перехода жидкость – твердое тело Ландау предложил рассматривать свободную энергию F как функционал от ρ, или, что все равно, функционал от $\delta\rho = \rho - \rho_0$, где ρ и ρ_0 - атомные плотности кристалла и жидкости соответственно. Изменение плотности $\delta\rho$ имеет симметрию кристалла (т.е. менее симметричного слагаемого), и поэтому эту функцию можно разложить по плоским волнам:

$$\delta\rho = \Sigma_{\mathbf{k}}\, \rho_k \exp(\mathrm{i}\mathbf{kr}), \tag{1.2}$$

где $\mathbf{k}$ - базисные векторы или периоды обратной решетки кристалла. Поскольку $\delta\rho$ действительно, то должно выполняться равенство:

$$\rho_{\mathbf{k}} = \rho^*_{-\mathbf{k}}, \tag{1.3}$$

где значок * означает комплексное сопряжение.

Такое ограничение связано с тем, что Фурье-гармоники, соответствующие базисным векторам, имеют амплитуды намного большие, чем остальные гармоники, и образуют так называемую базисную систему волн плотности.

Как уже было сказано выше - свободная энергия кристалла есть функционал от ρ, или, что одно и то же, функционал от $\delta\rho$, и вблизи точки перехода ее можно разложить в степенной ряд по $\rho_{\mathbf{k}}$. Различные члены этого разложения будут иметь вид $\rho_{k_1}\rho_{k_2}\rho_{k_3}\ldots$ Волны плотности $\rho_{\mathbf{k}}$, нумеруемые векторами $\mathbf{k}$, в данном случае можно использовать в качестве параметра порядка.

Свободная энергия Ландау инвариантна относительно преобразований трансляции, что накладывает ограничение на возможные волновые векторы $\mathbf{k}$:

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \ldots = 0.$$

Действительно, свободная энергия не должна изменяться при пересечении начала координат, то есть при замене **r** на **r**+**R**, где **R** – произвольный постоянный вектор. Но такая замена приводит к тому, что ρ_k умножается на e^{ikR}, а выражение $\rho_{k_1}\rho_{k_2}\rho_{k_3}...$ - на $e^{i(k_1+k_2+k_3+...)R}$. Только если $\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3+\ldots=0$, $e^{i(k_1+k_2+k_3+...)R}$ равна единице при всех значениях **R**.

Разложение свободной энергии в обратном пространстве должно иметь следующий вид:

$$F_L = \Sigma_{\mathbf{k}}\, A(p,T,\mathbf{k})\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} + \Sigma_{\mathbf{k}1,\mathbf{k}2}\, B(p,T,\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2)\, \rho_{\mathbf{k}1}\rho_{\mathbf{k}2}\rho_{-\mathbf{k}1-\mathbf{k}2} + ... \qquad (1.4)$$

В выражении (1.4) можно выделить две части - локальную свободную энергию и свободную энергию, учитывающую пространственную неоднородность. Первая часть имеет ту же форму, что и равновесная свободная энергия разупорядоченной жидкости. Вторая соответствует взаимодействиям между соседними объемами жидкости. Ландау ограничил свое первое рассмотрение только пространственно однородными случаями. В изотропной жидкости A(**k**) зависит только от величины вектора **k,** но не от его направления. Вблизи точки фазового перехода A(|**k**|) будет иметь минимум при некотором значении k_0 модуля волнового вектора, и поэтому параметр порядка связан с неприводимым представлением группы вращения сферы радиуса k_0. Таким образом, член второго порядка имеет вид:

$$F_2 = A(p,T)\Sigma_{\mathbf{k}}|\rho_{\mathbf{k}}|^2 . \qquad (1.5)$$

Для члена третьего порядка условием трансляционной инвариантности является равенство нулю суммы $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = 0$, в которой все три вектора принадлежат одной сфере радиуса k_0. Это условие означает, что векторы $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$, $\mathbf{k}_3$ должны образовывать равносторонние треугольники со стороной k_0. Во всех членах третьего порядка эти треугольники имеют одинаковую величину и отличаются лишь своей ориентацией в пространстве. В силу изотропности жидкости коэффициенты $B(p,T,\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2)$ могут зависеть лишь от величины, но

не от ориентации этих треугольников. Поэтому все члены, отвечающие таким треугольникам, имеют один и тот же коэффициент B(p,T):

$$F_3 = B(p,T)\Sigma_{\mathbf{k}1,\mathbf{k}2}\, \rho_{\mathbf{k}1}\rho_{\mathbf{k}2}\rho_{-\mathbf{k}1-\mathbf{k}2}. \qquad (1.6)$$

Вид вклада четвертой степени в свободную энергию можно найти по тому же принципу. Из трансляционной инвариантности следует условие вида:

$$\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4 = 0. \qquad (1.7)$$

Кроме того, инвариантностью относительно вращения накладываются определенные условия на различные члены четвертой степени. Однако геометрическая фигура, образуемая четырьмя векторами, не полностью определяется условием (1.7): она содержит два произвольных угла, поэтому аналог выражения (1.6) для вклада четвертой степени оказывается более сложным. Тем не менее, в простейших случаях коэффициент C можно вынести за знак суммы. В итоге в приближении среднего поля свободная энергия Ландау имеет вид:

$$F_L = A(p,T)\Sigma_{\mathbf{k}}|\rho_{\mathbf{k}}|^2 + B(p,T)\Sigma_{\mathbf{k}1,\mathbf{k}2}\, \rho_{\mathbf{k}1}\rho_{\mathbf{k}2}\rho_{-\mathbf{k}1-\mathbf{k}2} +$$

$$+C(p,T)\Sigma_{\mathbf{k}1,\mathbf{k}2,\mathbf{k}3}\, \rho_{\mathbf{k}1}\rho_{\mathbf{k}2}\rho_{\mathbf{k}3}\rho_{-\mathbf{k}1-\mathbf{k}2-\mathbf{k}3} + \ldots \qquad (1.8)$$

Ландау в своей работе исследовал только типы фазовых диаграмм, возможные при наличии члена третьей степени. В частности было показано, что между жидкостями и твердыми кристаллами не может быть точек Кюри, образующих на диаграмме p, T линию, но возможны переходы в изолированных точках, лежащих на пересечении линий обычных фазовых переходов.

В 1978 г. теория кристаллизации Ландау была уточнена Александером и Мак-Тейгом [22], которые проанализировали устойчивость твердых фаз с различной симметрией. При этом предполагалось [23], что член четвертой степени в свободной энергии изотропен и имеет вид:

$$F_4 = C(p,T)(\Sigma_{\mathbf{k}}|\rho_{\mathbf{k}}|^2)^2,\ C(p,T)>0. \qquad (1.9)$$

В этом случае единственным анизотропным членом будет член третьей степени, который и позволяет найти симметрию твердой фазы, устойчивой ниже точки перехода.

Александер и Мак-Тейг считали, что величина кубического члена определяется количеством равносторонних треугольников, сторонами которых являются векторы обратного пространства структуры. Критерием при оценке устойчивости структур служило отношение:

$$N/n^{3/2} \sim F_3/(F_2)^{3/2}, \qquad (1.10)$$

где N - число различно ориентированных треугольников, а 2n - число волновых векторов **k**, из которых образуют эти треугольники. Простейшим случаем является собственно треугольник (рис. 1.3, а), соответствующий двумерной гексагональной структуре.

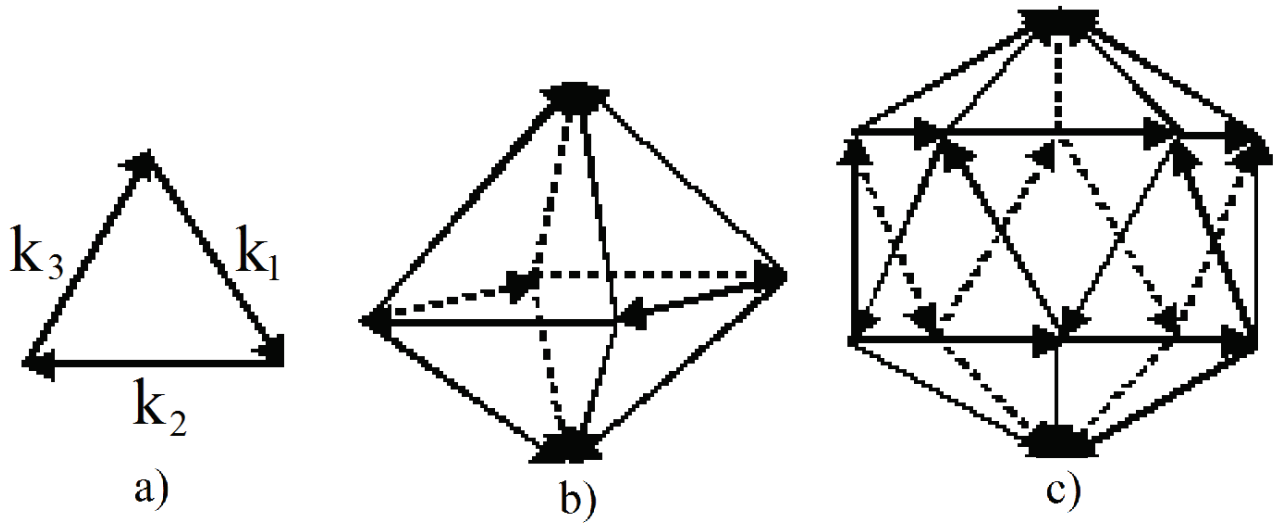


Рисунок 1.3 - Комбинации волновых векторов **k**, соответствующие плоской простой гексагональной решетке (а), ОЦК структуре (b) и икосаэдрическим структурам (c).

В трех измерениях такой треугольник дает цилиндрическую структуру с двумерной периодичностью. Отношение $N/n^{3/2}$ в этом случае равно приблизительно 0,385. Следующим правильным многогранником с гранями в виде равносторонних треугольников является октаэдр, представленный на рис. 1.3, b. Ребра этого октаэдра - 12 векторов, которые образуют первую сферу волновых векторов гранецентрированной кубической решетки обратного пространства, что в прямом пространстве соответствует ОЦК структуре. В этом случае $N/n^{3/2} \approx 0{,}544$ и, таким образом, по критерию Александера-Мак-Тейга образование ОЦК структуры более вероятно, чем гексагональной. Кроме этих случаев, Александер и Мак-Тейг рассмотрели многогранник с икосаэдрической симметрией. В этом случае 20 равносторонних треугольников образуют грани правильного икосаэдра (см. рис. 1.3, c), и поэтому $N/n^{3/2} \approx 0{,}344$. Это меньше, чем соответствующие величины для гексагональной и объемоцентрированной кубической структур. Отсюда Александер и Мак-Тейг сделали вывод, что при наличии члена третьего порядка наиболее вероятной является ОЦК фаза.

1.4 Теория конденсирующихся волн плотности и структуры икосаэдрических капсидов

В работе [9] теория кристаллизации Ландау была применена для объяснения структур капсидов малых вирусов со сферической топологией и икосаэдрической симметрией. Экспериментальные данные наряду с теоретическими работами подтверждают сферичность малых вирусов с икосаэдрической симметрией [11]. Поэтому в работе [9] самосборка капсида была рассмотрена как процесс кристаллизации на сферической поверхности, что в свою очередь позволило избежать проблем, возникающих при строительстве геометрической модели Каспара и Клуга и связанных с отображением плоской гексагональной структуры на икосаэдрическую поверхность. Как и в случае обычных кристаллов [20-21] теория фазовых переходов Ландау дает простые и четкие прогнозы в непосредственной

близости от точки кристаллизации. В этой области плотность вероятности ρ распределения белка в структуре капсида может быть представлена в виде (1.1), где ρ_0 - изотропная плотности в растворе, а $\delta\rho$ соответствует отклонению плотности, вызванному упорядочением. Нарушение симметрии при кристаллизации связано с одним критическим параметром порядка, который преобразуется по неприводимому представлению группы симметрии неупорядоченного состояния. Кроме того, в непосредственной близости от точки кристаллизации, структура упорядоченного состояния (соответствующая $\delta\rho$) определяется только лишь критическим параметром порядка, в то время как вклад некритических степеней свободы незначителен в этом области. Для процесса кристаллизации параметр порядка представляет собой критическую систему волн плотности с волновыми векторами одинаковой длины, а свободная энергия фазового перехода является инвариантной функцией амплитуд данной системы. Симметрия кристаллов, конденсирующихся из изотропного состояния, в точности совпадает с симметрией соответствующей критической системы волн плотности, а положения атомов в непосредственной близости от точки кристаллизации могут быть связаны с положениями ее максимумов.

Согласно предложенной в работе [9] теории, те же самые принципы могут быть применены для процесса самосборки на сфере. Критическая часть $\delta\rho_l$ плотности определяется критической системой волн плотности с тем же волновым числом, а составляющие ее сферические гармоники Y_{lm} преобразуются по одному неприводимому представлению группы симметрии неупорядоченного состояния SO(3). Тогда $\delta\rho_l$ может быть задана следующим образом:

$$\delta\rho_l(\theta,\varphi) = \sum_{m=-l}^{m=l} A_{lm} Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{1.11}$$

где l – номер неприводимого представления, A_{lm} - амплитуды сферических гармоник Y_{lm}, а θ и φ - угловые переменные обычной сферической системы координат.

Согласно теории Каспара и Клуга упорядоченное распределение белков в вирусном капсиде имеет симметрию группы вращений икосаэдра I, которая не содержит ни пространственной инверсии, ни плоскостей отражений. Это ограничение приводит к существованию только четных активных неприводимых представлений группы симметрии SO(3), которые индуцируют самосборку асимметричных белков в икосаэдрическую оболочку. Таким образом, сферические гармоники Y_{lm} с четными l не могут сформировать критическую плотность (1.11) вирусного капсида. Данное ограничение затрагивает также выражение для неравновесной свободной энергии процесса самосборки, взятое в стандартной форме для теории кристаллизации [20-22]: $F = F_0 + F_2 + F_3 + F_4 + \ldots$, и содержащее инвариантные термы:

$$F_2 = A(T,c)\sum_{m=-l}^{m=l} A_{l,m}A_{l,-m},$$

$$F_3 = B(T,c)\sum_{m_1,m_2,m_3} a_{m_1,m_2,m_3}A_{l,m_1}A_{l,m_2}A_{l,m_3}\delta(m_1+m_2+m_3) \equiv 0, \qquad (1.12)$$

$$F_4 = \sum_k C_k(T,c)\sum_{m_1,m_2,m_3,m_4} a^k{}_{m_1,m_2,m_3}A_{l,m_1}A_{l,m_2}A_{l,m_3}A_{l,m_4}\delta(m_1+m_2+m_3+m_4),$$

где a_i - весовые коэффициенты группы SO(3) (например, коэффициенты Клебша-Гордона для третьего слагаемого F_3); $\delta(0)=1$; $\delta(i \neq 0)=0$; *A (T,c), B (T,c), и* C_k *(T,c)* - зависящие от температуры и концентрации коэффициенты теории Ландау. Для любого *нечетного* значения l третье слагаемое F_3 является тождественно нулевым. Этот факт делает термодинамику самосборки асимметричных белков отличной от термодинамики формирования объемных икосаэдрических атомных кластеров [23].

Следующее ограничение на выбор параметра порядка, описывающего формирование капсида, следует из того факта, что $\delta\rho_l$ - функция с симметрией I - может быть построена исключительно из гармоник со строго определенными, специфическими нечетными значениями l. Анализ, основанный на теории инвариантов, показывает, что для любого критического параметра порядка, который может быть ответственным за самосборку икосаэдрических капсидов, волновое число l должно удовлетворять соотношению:

$$l = 15 + 6i + 10j, \tag{1.13}$$

где i и j - положительные целые числа или ноль. Выражение (1.13) определяет возможные значения волнового числа l, для которых неприводимое представление группы SO(3) на группу симметрии икосаэдра I содержит, по крайней мере, одно полносимметричное представление. Последовательность разрешенных значений волнового числа l имеет вид: l = (15, 21, 25, 27, 31, 33, 35...).

Правило отбора (1.13) дает возможность получить явную форму критической плотности (1.11). Затем центры тяжести белковых молекул могут быть найдены как положения максимумов функции $\delta\rho_l$. Таким образом, как утверждается в работе [9] подход волн плотности может заменить геометрическую модель Каспара и Клуга. Явная форма критической функции плотности $\delta\rho_l(\theta,\varphi)$ задается базисными функциями $f_l^i(\theta,\varphi)$ (i=1,2... n_t) всех n_t полностью симметричных представлений икосаэдрической группы I при ограничении 'активного' неприводимого представления группы SO(3) с номером l. Тогда критическая система волн плотности представляет собой просто линейную комбинацию этих инвариантных относительно группы I функций:

$$\delta\rho_l(\theta,\varphi) = \sum_{i=1}^{n_t} B_i\, f_l^i(\theta,\varphi), \tag{1.14}$$

где B_i - произвольные коэффициенты. Число n_t равно числу целых неотрицательных решений (*i, j*) уравнения (1.14) для заданного разрешенного значения *l*. Другой способ вычислить n_t состоит в том, чтобы использовать известное соотношение характеров [24]:

$$n_t = 1/|G| \sum_G \xi(\hat{g}) \tag{1.15}$$

где сумма пробегает все элементы $\hat{g}$ группа *I*, порядок группы |*G* | = *60*, и $\xi(\hat{g})$ - характер элемента группы SO(3).

Для малых икосаэдрических капсидов практическое построение плотности распределения белка упрощается, так как критическая система волн плотности (1.14) содержит только одну функцию $f_l(\theta,\varphi)$. Действительно, согласно уравнению (1.13) и/или уравнению (1.14) $n_t = 1$ для всех $l < 43$. В этом самом простом случае $\Delta\rho_l(\theta,\varphi) = Bf_l(\theta,\varphi)$, где *B* - единственный произвольный коэффициент. Положения максимумов функции плотности не зависят от величины *B*. Они определяются единственной универсальной функцией $f_l(\theta,\varphi)$, которая не имеет подгоночных параметров. Явная форма неприводимой функции плотности $f_l(\theta,\varphi)$ с данной величиной *l* получается путем усреднения Y_{lm} гармоник по группе симметрии *I*:

$$f_l(\theta,\varphi) = 1/60 \sum_G Y_{lm}(\hat{g}(\theta,\varphi)). \tag{1.16}$$

Для любого фиксированного значения *m*, процедура (1.16) дает либо одну и ту же функцию $f_l(\theta,\varphi)$ либо ноль. Функции, отличающиеся на постоянный множитель, считаются одинаковыми.

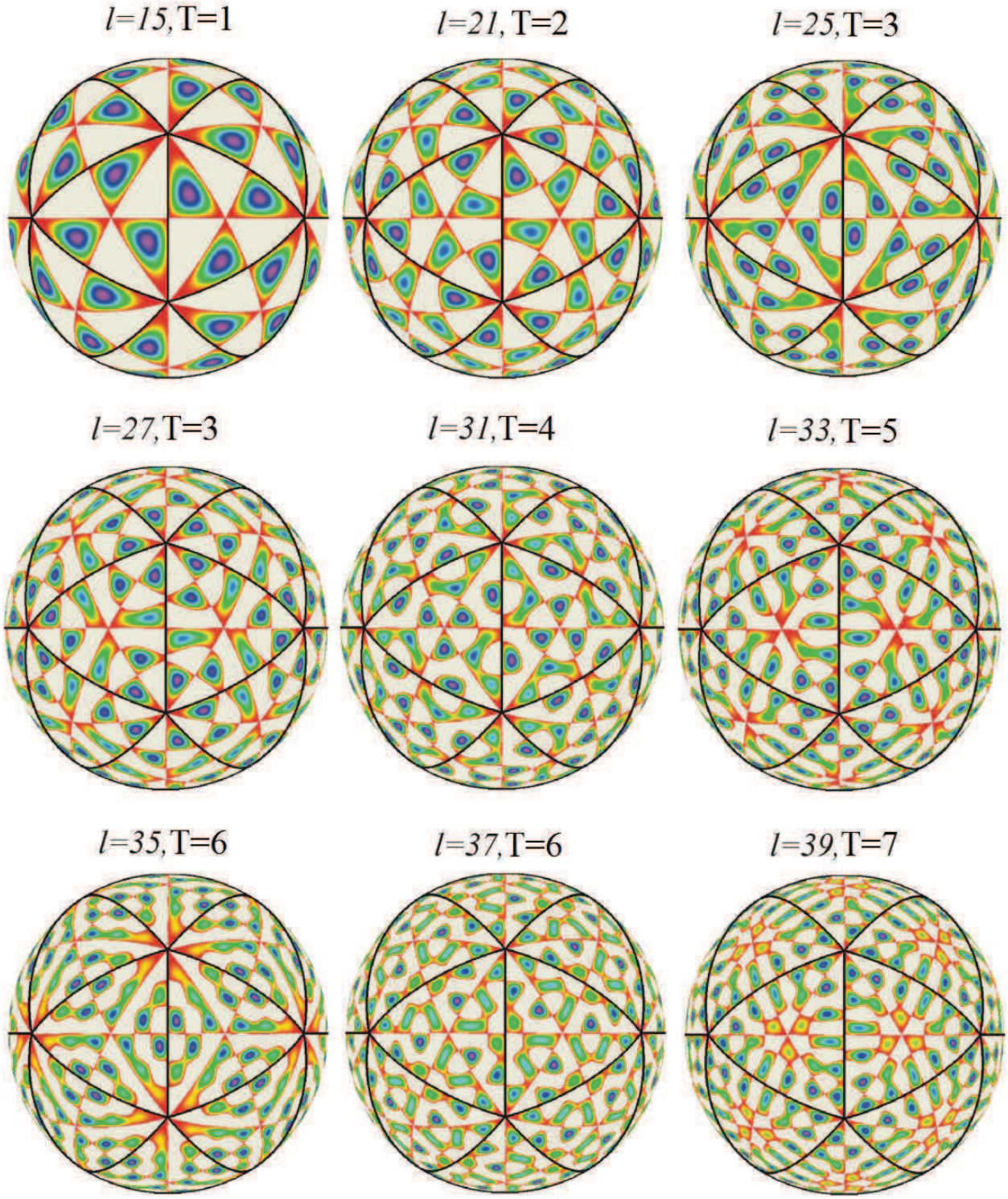


Рисунок 1.4 - Первые девять неприводимых икосаэдрических функций плотности $f_l(\theta,\varphi)$ с волновыми числами l = 15, 21, 25, 27, 31, 33, 35, 37 и 39, соответственно [25]. Изменение цвета от красного до фиолетового соответствует росту величины функции $f_l(\theta,\varphi)$.

Рис. 1.4 показывает неприводимые функции плотности $f_l(\theta,\varphi)$, разрешенные по правилу отбора (1.13) для первых девяти вирусных капсидов. Отметим, что все $f_l(\theta,\varphi)$ функции являются антисимметричными: они изменяют знак при инверсии относительно начала координат или под действием плоскостей отражения регулярного икосаэдра. Поэтому величина данной функции рассматривается только в области, где $f_l(\theta,\varphi) > 0$.

Число максимумов функций плотности равно 60T, где T - число различных регулярных 60-кратных позиций группы *I*. В вирусном капсиде число T соответствует числу различных позиций, занятых молекулами белка. Подчеркнем, что в отличие от геометрической модели Каспара и Клуга теория кристаллизации предсказывает существование капсидов вирусов со всеми *положительными* целыми значениями T, а не только для $\mathrm{T} = \mathrm{h}^2 + \mathrm{k}^2 + \mathrm{hk}$. Функции $f_l(\theta,\varphi)$ порождают единым образом как распределения белка, которые могут быть получены в рамках теории Каспара и Клуга, так и распределения, невозможные в классическом подходе. Однако, несмотря на все свои преимущества, теория [9] применима только в случае малых икосаэдрических вирусов со сферической топологией. Начиная с семейства Паповавирусов, сферичность капсида начинает нарушаться, что приводит к неприменимости данной теории.

1.5 Квазикристаллическая теория формирования вирусных капсидов

Капсиды вирусов семейства Паповавирусов состоят из 72 пентамеров расположенных согласно общему мнению в вершинах 7d икосаэдрической поверхности. Здесь буква d является аббревиатурой и указывает на симметрийные особенности связанные с асимметрией белковых единиц решетки с T=7. На рис. 5 показана стехиометрия распределения белковых единиц, наблюдаемая Рэйментом с соавторами [26] и Лиддингтоном [27].

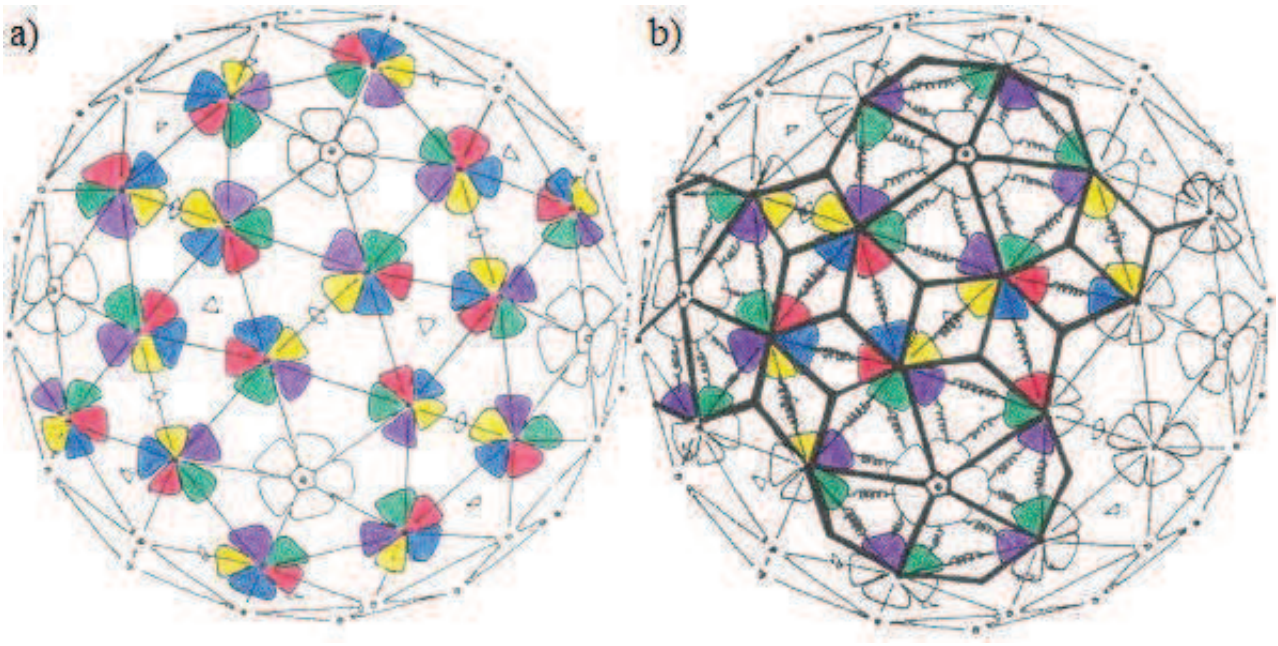


Рисунок 1.5 - Расположение белковых субъединиц полиомавируса на 7d гексагональной решетке в соответствии с работой [26] (a); разбиение капсида вируса на тайлы, предложенное Тварок в работе [28] (b).

Согласно теория Каспара и Клуга, предсказывающей регулярное расположение капсомеров согласованное с икосаэдрической симметрией, капсид вируса с T=7 должен содержать 12 пентамеров и (T-1) 60 белковых единиц организованных в гексамеры, то есть состоять из 420 идентичных единиц белка, а не из 360 субъединиц организованных в пентамеры, что наблюдается в действительности. Это нарушение еще раз подчеркивает неуниверсальность теории Каспара и Клуга. Однако в работе [28] была предложена математическая модель формирования вирусных капсидов из семейства Паповавирусов основанная на обобщенном принципе квазиэквивалентности Каспара и Клуга.

Вводимое обобщение сводится к тому, что помимо предложенного Каспаром и Клугом разбиения на правильные треугольники можно провести аналогичное разбиение на 2 типа структурных элементов (рис. 1.5, b), которые могут быть названы воздушными змеями и дротиками. Данная терминология следует из теории укладок (или же тайлингов) Пенроуза [29],

на основании которых возможно интерпретировать структуры материалов, называемых квазикристаллами [30], а исследуемые вирусные капсиды тогда можно рассматривать как квазирешетки, состоящие из соответствующих элементов мозаики. Таким образом, стало понятно, что при исследовании структур вирусных капсидов может быть применена классическая квазикристаллическая теория.

1.6 Квазикристаллические структуры

Квазикристаллы были открыты в 1984 году Шехтманом в экспериментах по дифракции электронов на быстро охлаждённом сплаве $Al_{86}Mn_{14}$ [30]. Полученная картина дифракции содержала типичные для кристаллов резкие локализованные брэгговские пики, свидетельствующие о присутствии дальнего порядка в расположении атомов, но при этом в целом имела точечную симметрию икосаэдра (рис. 1.6).

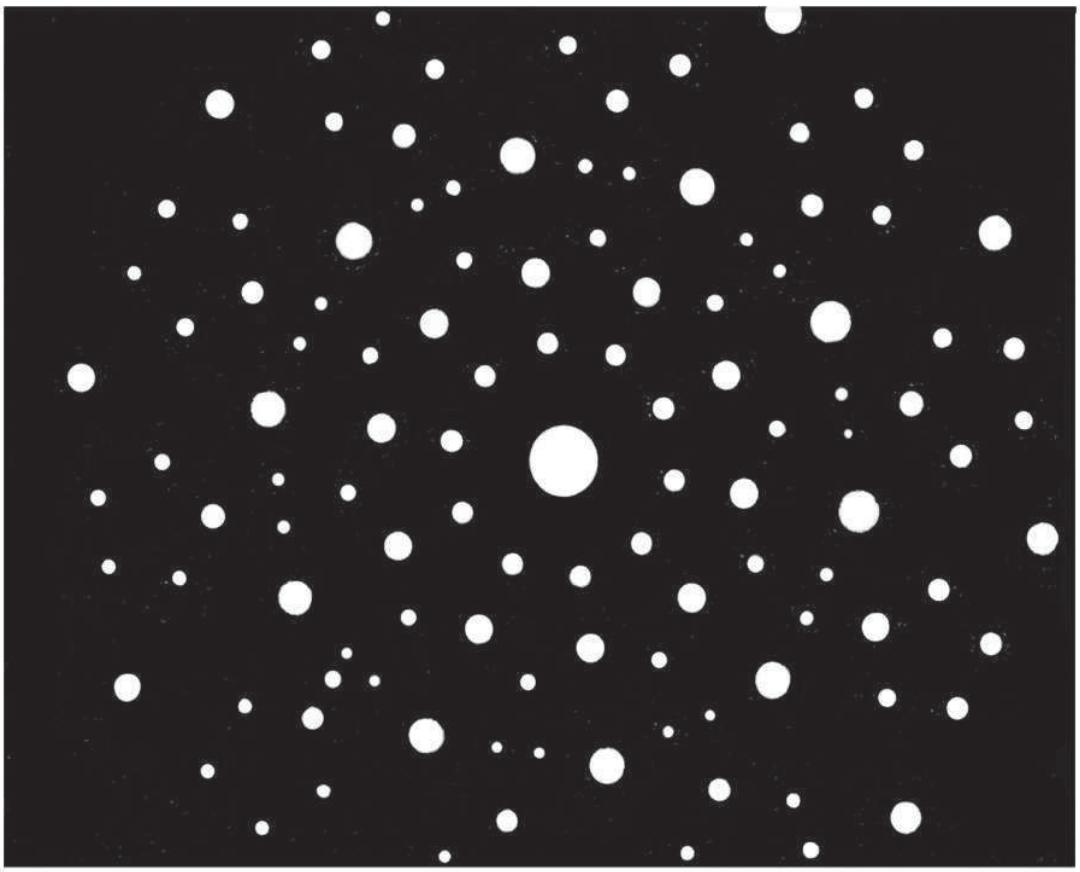


Рисунок 1.6 - Электронограмма быстро охлажденного расплава $Al_{86}Mn_{14}$ [30].

В частности, дифракционная картина обладала осью симметрии пятого порядка, невозможной в трёхмерной периодической решётке с точки зрения представлений, существовавших в физике твёрдого тела [31]. Вскоре икосаэдрическая симметрия была обнаружена и в других быстро охлаждаемых бинарных сплавах алюминия, таких как Al-(Ti,V,Co,Ni,Cu) [32,33]. Дальнейшие исследования показали, что в новом материале реализуется новый тип порядка, некристаллический и неаморфный (для аморфного вещества характерно наличие ближнего атомного порядка - кристаллического порядка только в пределах нескольких межатомных расстояний). Поэтому данное вещество было названо квазикристаллом [34].

Некоторое время спустя были найдены квазикристаллы с октагональной [35], декагональной [36-39] и додекагональной [40,41] симметрией, периодические вдоль оси старшего (8, 10 или 12 соответственно) порядка, и обладающие дальним непериодическим порядком в плоскости перпендикулярной этой оси. В связи с этим расширилось и определение квазикристаллов: в настоящее время под квазикристаллами принято понимать твердые металлические сплавы с дальним порядком, дифракционные пики которых расположены с некристаллографической симметрией [42].

Однако первые квазикристаллические материалы были термодинамически нестабильны, что не позволяло создавать образцы достаточно больших размеров для изучения свойств квазикристаллов. Но в 1987 году с помощью метода медленного охлаждения был получен первый стабильный квазикристалл. Таким образом, к 90-м годам стало очевидно, что периодичность, то есть наличие трансляционной симметрии, не является необходимым условием для формирования дальнего порядка в твердых телах. А в 2009 году было получено первое доказательство того, что квазикристаллы могут формироваться и в природе при определенных геологических условиях [43].

Хотя физики 20-го столетия были удивлены открытием квазикристаллов, их математическое описания было уже хорошо известно. В 1961 году Хао Ванг сформулировал так называемую проблему домино, заключающуюся в определении конкретного набора плиток для равномерного заполнения бесконечной плоскости [44]. При этом плитки должны были быть расположены строго определенным образом - так, чтобы соприкасающиеся стороны были одного цвета. И разработал алгоритм, позволяющий решить данную проблему, то есть без перекрытий и пробелов периодически замостить евклидову плоскость конкретным набором квадратных плиток с цветными краями (рис. 1.7). Однако при решении данной задачи, Ванг предположил, что не существует апериодических наборов таких плиток. Иначе эта проблемы была бы неразрешима.

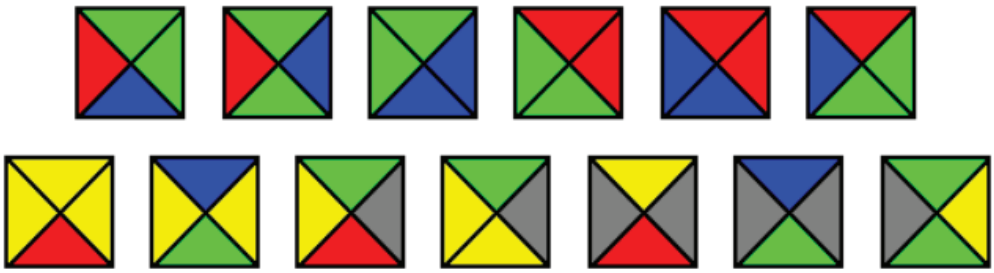


Рисунок 1.7 – Структурные элементы укладки Ванга (Wang tiles) - квадратные плитки, раскрашенные таким образом, чтобы каждая сторона была другого цвета [44].

В 1966 году ученик Ванга Роберт Бергер предъявил набор из 20426 плиток, которыми можно было замостить плоскость только непериодическим образом, тем самым опровергнув догадку Ванга о несуществовании апериодических наборов плиток, и предположил, что можно найти аналогичные наборы, состоящие и из меньшего количества плиток, включая подмножества его набора [45]. И действительно, постепенно число известных апериодических наборов росло, и каждый следующий набор, казалось, содержал даже меньше плиток, чем предыдущий. А в 1971 году было

предложено плитки Ванга, колорированные определенным образом, заменить на соответствующие плитки с измененными краями (рис 1.8). Используя эту технику, Рафаэль Робинсон в 1971 получил апериодический набор, состоящий всего из шести плиток [46].

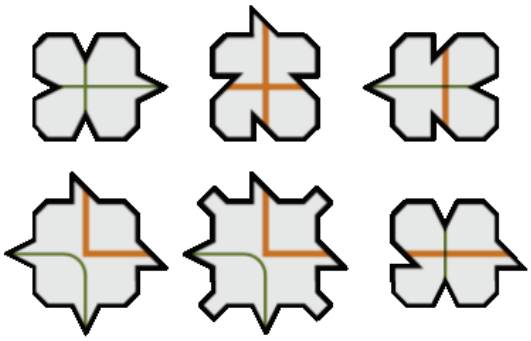


Рисунок 1.8 - Апериодический набор структурных элементов укладки, предложенный Робинсоном [46].

В 1974 году Роджер Пенроуз попытался замостить бесконечную плоскость с помощью пятиугольников [29]. Но такое заполнение привело к появлению щелей, которые Пенроуз предложил заполнить с помощью еще 3 фигур, и получил пентагональную мозаику, позволяющую с помощью всего четырех фигур – звезд (иногда усеченных), пятиугольников и ромбов - замостить бесконечную плоскость никогда не повторяющимся узором (рис. 1.9), а позже и мозаику состоящую всего лишь из двух фигур весьма простой формы - ромбов с ребрами одинаковой длины и углами раствора 36° (тонкий ромб) и 72° (толстый ромб) (рис. 1.10). Получающееся изображения выглядели так, будто являются неким "ритмическим" орнаментом – картинкой, обладающей трансляционной симметрией. Такой тип симметрии означал, что в узоре можно выбрать определённый участок, который можно "копировать" на плоскости, а затем совмещать эти "дубликаты" друг с другом параллельным переносом (проще говоря, без поворота и без увеличения).

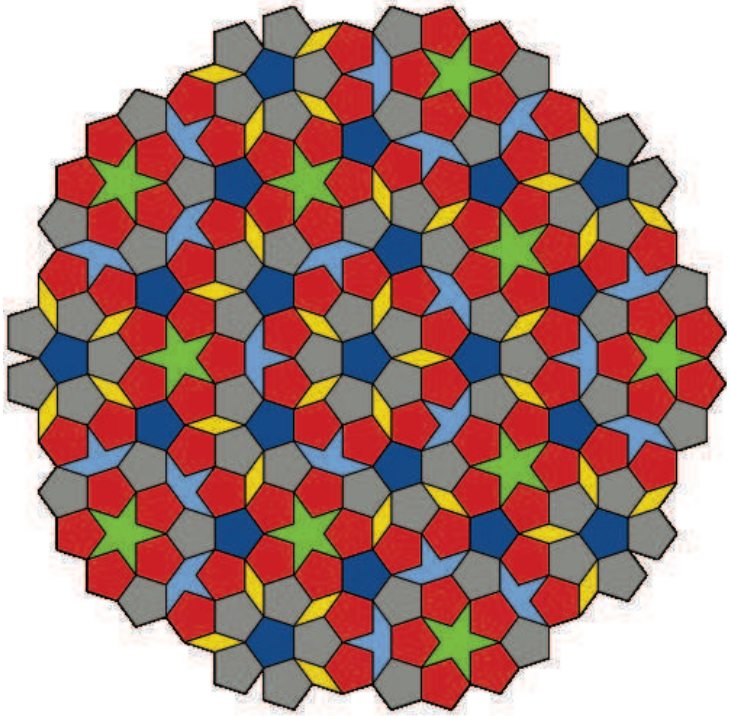


Рисунок 1.9 - Пентагональная мозаики Пенроуз, состоящая из звезд (иногда усеченных), пятиугольников и ромбов.

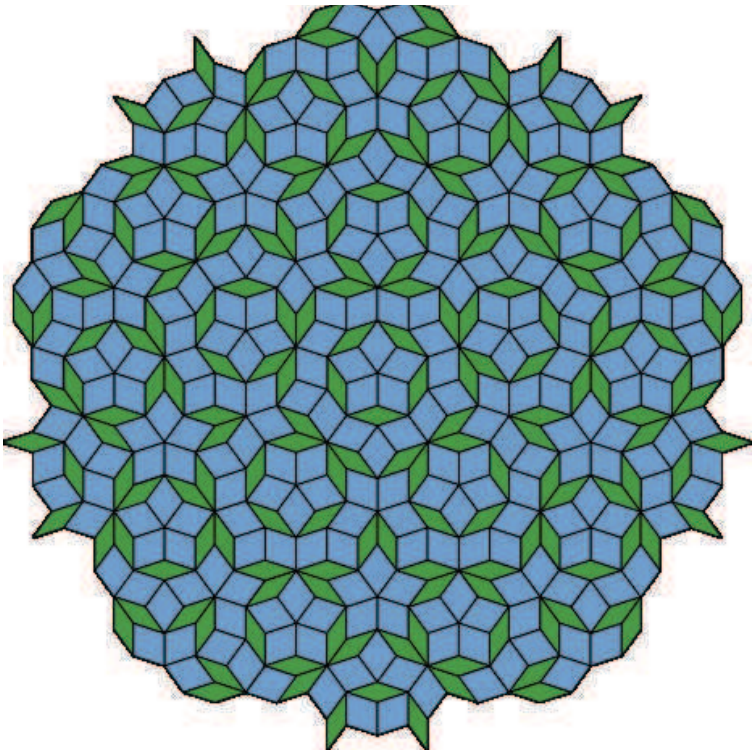


Рисунок 1.10 - Мозаика Пенроуза образованная тонкими и толстыми ромбами.

В 1976 году Роберт Амманн независимо от Пенроуза также обнаружил решение проблемы Ванга с помощью ромбов (рис 1.11) и создал ряд апериодических мозаик с октагональной симметрией [47].

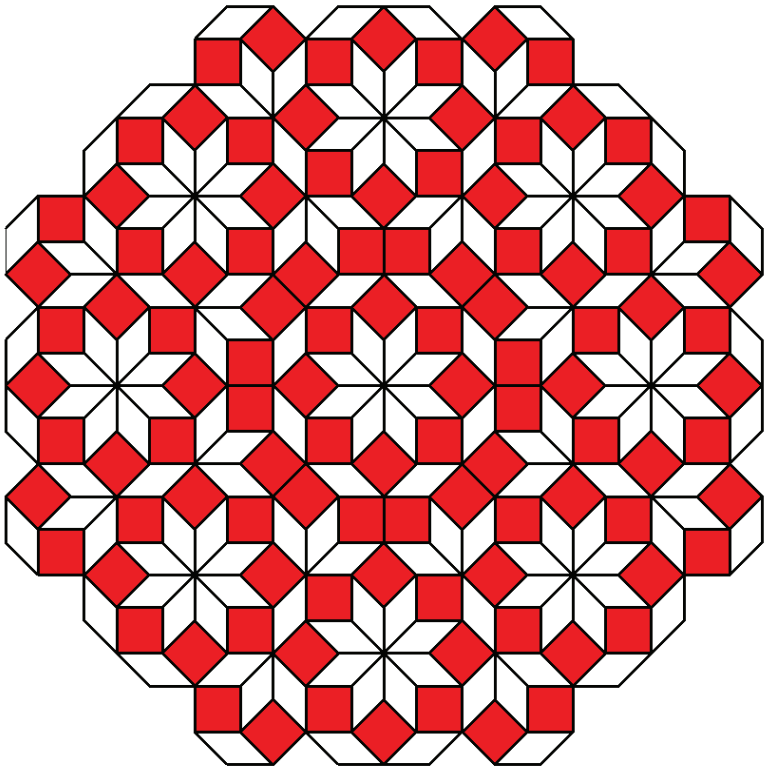


Рисунок 1.11 - Октагональная мозаика Амманна.

Открытие квазикристаллов вызвало огромный интерес в физике твердого тела и в кристаллографии. Определение атомной структуры веществ, названных квазикристаллами, стало нетривиальной задачей, так как из-за их апериодичности стандартные кристаллографические методы не могли использоваться напрямую. Почти сразу возникло два подхода к моделированию квазикристаллических структур, основанных на двух различных теоретических концепциях строения квазикристаллических укладок.

Первой была концепция высокомерной кристаллографии, введенная Де Вольффом для несоразмерно модулированных структур [48] и развитая Янссеном для квазикристаллического случая [49]. Данный подход

основывался на том, что брегговская дифракционная картина вещества в основном определяется Фурье-спектром его электронной плотности. Симметрия квазикристалла в соответствии с этой теорией могла быть задана пространственной группой в многомерном пространстве, а его структура - трехмерным сечением периодической структуры в этом же пространстве. Принципиальное отличие квазикристаллов от модулированных структур состояло в том, что в квазикристаллах невозможно было выделить единственную трехмерную периодическую подсистему сильных брегговских рефлексов, а это означает, что в них не существует средней кристаллической структуры с трехмерной периодичностью, небольшими искажениями которой можно было бы образовать квазикристалл.

Другой подход моделирования атомной структуры квазикристаллов основывался на декорировании квазирешеток [50,51] атомами. Впервые пентагональная квазирешетка была предложена Пенроузом [29] за 10 лет до открытия квазикристаллов. Данная квазирешетка и многие другие квазикристаллические укладки состоят всего из двух типов базисных ромбов или ромбоэдров, которые возможно интерпретировать [50,51] как элементарные ячейки (тайлы), содержащие атомы. В данном подходе предполагалось, что структура всех тайлов одного типа одинакова, подобно тому, как в кристалле одинаково устройство всех элементарных ячеек.

В первые несколько лет после открытия квазикристаллов идеи декорирования квазикристаллических укладок и идеи многомерной кристаллографии никогда не перемежались и часто рассматривались как несовместимые. Однако впоследствии подходы взаимно интегрировались. Впервые компромиссная модель квазикристалла, названная в последствии кластерной, и совместимая как с идеями сечения многомерного пространства, так и с идеями декорирования квазирешеток, была предложена Бурковым [52-54] для объяснения структуры декагонального квазикристалла $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ [55]. Согласно подходу Буркова структура квазикристалла

формируется только из одного строительного блока - симметричного кластера, размещаемого в узлах квазирешетки. В отличие от элементарных ячеек кристалла, кластеры в модели Буркова перекрываются, но число разных вариантов перекрытия минимально.

При этом оказывается, что данную структуру можно получить, допустив всего два типа перекрытий, представленных на рис. 1.12.

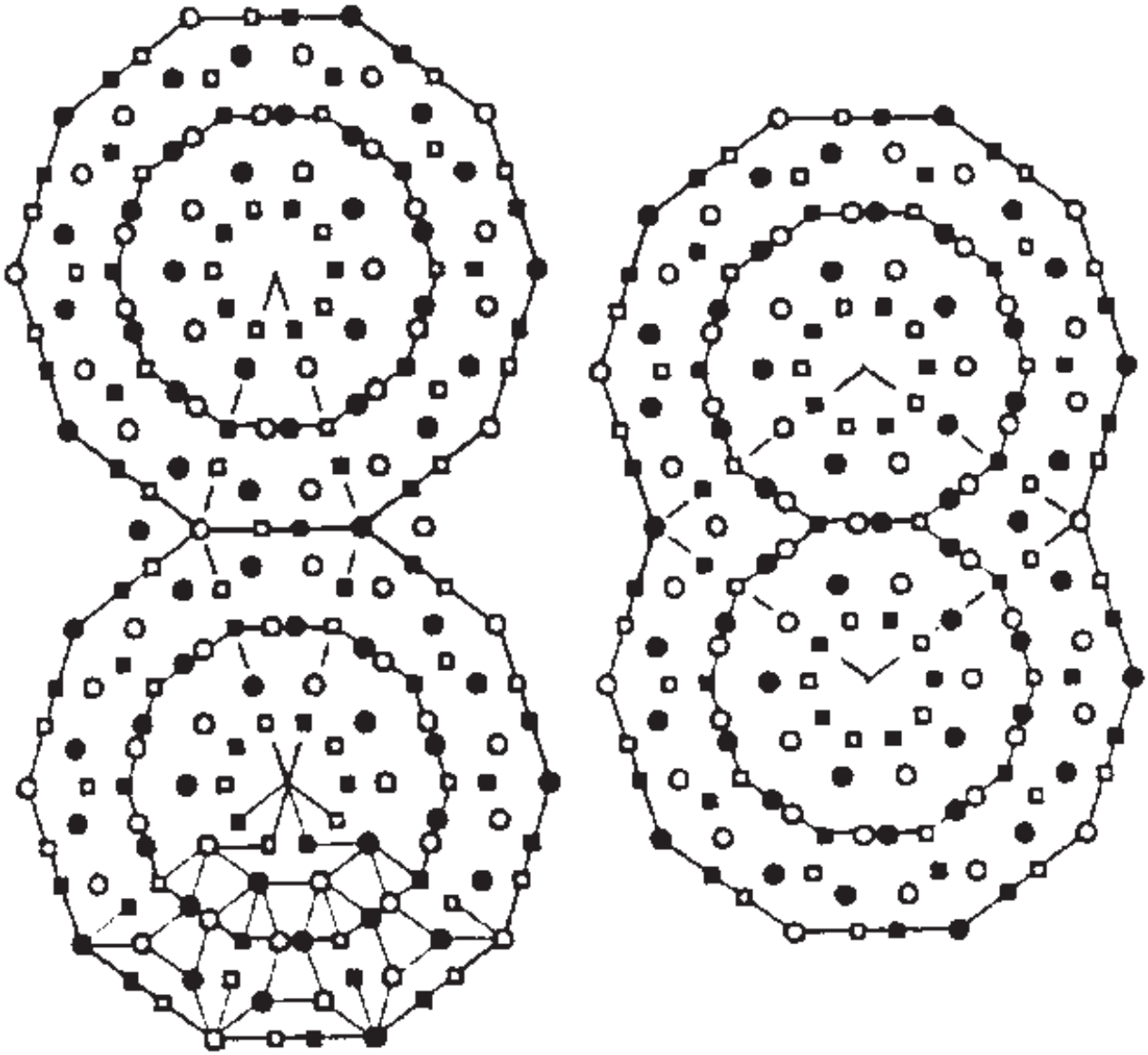


Рисунок 1.12 - Возможные типы перекрытий декагональных кластеров в модели Буркова [54]

Такое покрытие эквивалентно бинарной мозаике (нанесенной штриховыми линиями на рис. 1.13), которая представляет собой мозаику Пенроуза, состоящую из двух ромбов, уложенных так, что в каждой вершине мозаики у ромбов либо все четные углы ($2\pi/5$, $4\pi/5$), либо все нечетные ($\pi/5$, $3\pi/5$). Центры основных строительных блоков - декагональных кластеров - находятся в нечетных вершинах, тогда как четные вершины являются углами десятиугольников. Эта модель отличается от обычной модели квазикристаллических укладок тем, что бинарная мозаика возникает как следствие перекрытия декагональных кластеров, а декорирование ромбов Пенроуза выводится из декорирования кластеров.

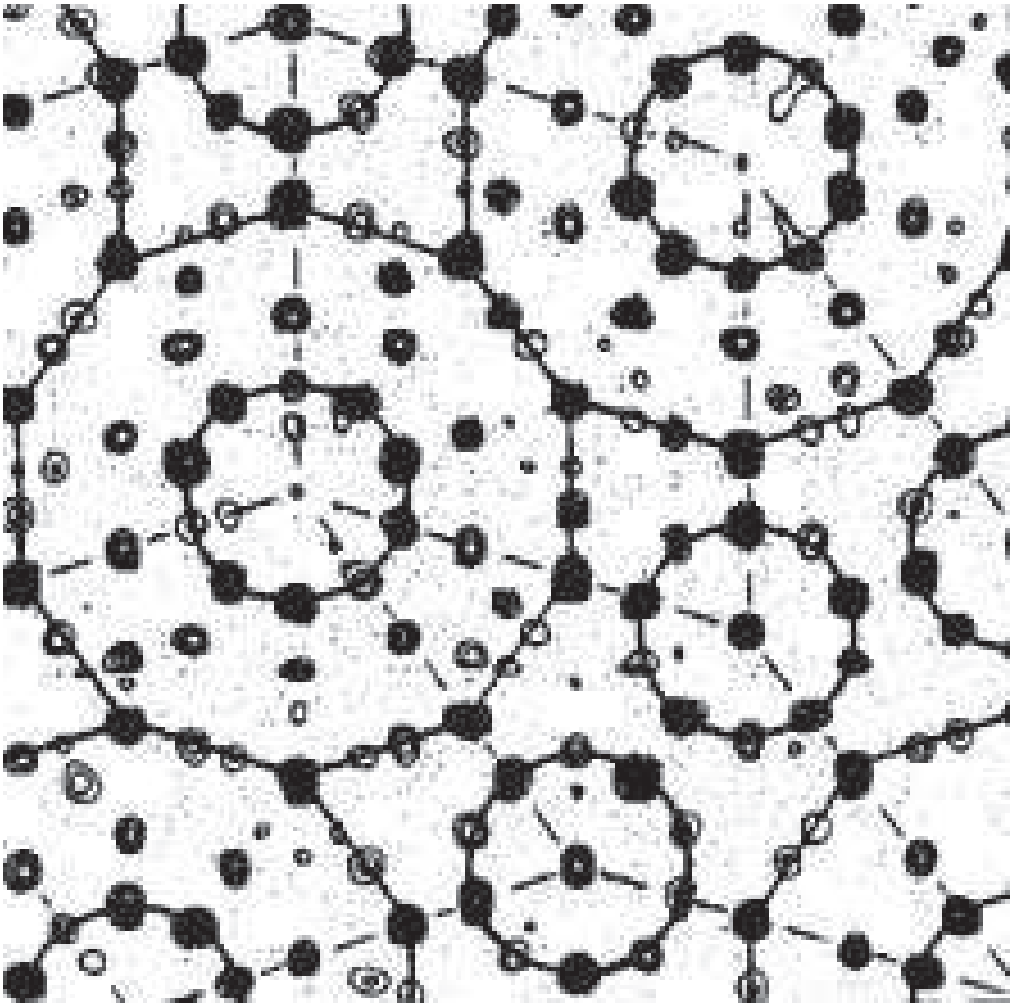


Рисунок 1.13 - Бинарная мозаика [54]

Кластерная модель позднее стала основой многих структурных моделей квазикристаллов [56-60]. Модель Буркова была модифицирована Ямамото [60], который в качестве квазирешетки предложил рассматривать пентагональную укладку Пенроуза, но оставил структуру кластера, такой же, как и в модели Буркова. На основе модели Ямамото были построены структурные модели многих декагональных квазикристаллов, например, сплава $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ [57].

Параллельно развитию кристаллографии квазикристаллов исследовались и их физические свойства. Большинство результатов в этой области было получено в рамках теории кристаллизации Ландау и в рамках симметрийного подхода. Было предложено множество моделей, объясняющих устойчивость квазикристаллического состояния [61-66], была найдена гармоническая фонон-фазонная упругая энергия квазикристаллов разной симметрии [67], использованная впоследствии для расчета диффузного рассеяния [68], анализа уравнений движения и учета взаимодействия фононных и фазонных мод [69]. Была предложена классификация дефектов квазикристаллических структур [70]. Перечисление всех значимых результатов, достигнутых с помощью симметрийного подхода и теории кристаллизации, заняло бы не одну страницу.

В настоящей работе теория кристаллизации Ландау применяется для объяснения особенностей формирования квазикристаллических структур и прояснения физического смысла некоторых понятий многомерной кристаллографии, широко используемых при проектировании квазикристаллов из многомерных пространств. Результаты данного исследования отражены во втором разделе диссертации и работах [A2, A3].

2 Теория кристаллизации квазикристаллических структур

В данном разделе предложена теория кристаллизации квазикристаллических структур, не использующая для описания квазикристаллического порядка концепций многомерной кристаллографии. На примере структур октагональнальных и декагональных квазикристаллов показано, что координаты узлов, соответствующих квазикристаллических решеток, можно рассчитать путем условной минимизации свободной энергии Ландау. Отказ от безусловной минимизации свободной энергии обосновывается особенностями локального атомного порядка в рассматриваемой структуре. Предложенная теория придает новый физический смысл традиционным понятиям многомерной кристаллографии и может быть также применена для объяснения образования квазикристаллических структур с другими квазирешетками. Основные результаты исследования описаны в [A2, A3]

2.1 Построение квазикристаллической структуры октагонального квазикристалла MnSiAl в рамках теории кристаллизации Ландау

Как известно, свободная энергия в теории Ландау разлагается в степенной ряд амплитуд ρ_k критических волн плотности [20-21]. В отличие от первоначального варианта теории мы не считаем амплитуды ρ_k малыми и явно учитываем зависимость величин ρ_k от координат узлов квазирешетки, что и позволяет применить теорию Ландау для определения положений узлов квазикристалла. Кроме того, при минимизации свободной энергии мы накладываем простейшие ограничения на возможные расстояния между соседними узлами, связанные с тем фактом, что квазирешетка, пригодная для построения структуры MnSiAl должна состоять исключительно их двух типов неперекрывающихся элементарных ячеек – квадрата и 45-градусного ромба [71].

Согласно теории Ландау [20-21] вблизи точки кристаллизации распределение плотности структурных единиц может быть записано в следующем виде

$$\rho(\mathbf{R}) = \rho_0 + \delta\rho(\mathbf{R}), \tag{2.1}$$

где ρ_0 - плотность до кристаллизации, а $\delta\rho(\mathbf{R})$ соответствует критической добавке к функции плотности, вызванной образованием квазикристаллического порядка. Функция $\delta\rho(\mathbf{R})$ преобразуется по одному неприводимому представлению группы симметрии изотропного состояния, и для октагональной низкосимметричной фазы разложение этой функции по плоским волнам принимает вид:

$$\delta\rho(\mathbf{R}) = \sum_{k=0}^{7} \rho_k \exp(i\mathbf{b}_k \mathbf{R}), \tag{2.2}$$

где $\mathbf{R}$ – радиус вектор, $\mathbf{b}_k = b^0 \langle \cos(k\pi/4), \sin(k\pi/4) \rangle$. Так как $\rho_k = |\rho_k| \exp(i\phi_k^0)$ и отклонение плотности $\delta\rho(\mathbf{R})$ действительны, то $\rho_{\mathbf{k}} = \rho_j^*$ для $j=(k+4) \bmod 8$ и число неприводимых (независимых) фаз ϕ_k^0 равно 4.

Простейшее разложение свободной энергии Ландау вплоть до члена шестого порядка в данном случае может быть представлено как инвариантная функция амплитуд $\rho_{\mathbf{k}}$:

$$F = F_1 I_1 + F_2 I_2 + F_3 I_1^2 + F_4 I_1^3 + F_5 I_1^2 I_2, \tag{2.3}$$

где $F_i = F_i(P,T)$ феноменологический коэффициент зависящий от температуры T и давления P; $I_1 = \rho_0\rho_4 + \rho_1\rho_5 + \rho_2\rho_6 + \rho_3\rho_7$, $I_2 = \rho_0\rho_1\rho_4\rho_5 + \rho_2\rho_3\rho_6\rho_7 + \rho_2\rho_3\rho_7\rho_8$.

Инварианты I_1 и I_2 не зависят от фаз ϕ_k^0, как и любые другие члены старшего порядка, которые можно включить в энергию (2.3). Поэтому в любом случае свободная энергия октагонального состояния не будет зависеть

от 4 фаз ϕ_k^0. Две из четырех линейных ортогональных комбинаций этих фаз соответствуют произволу в выборе начала координат, а две другие - фазонным степеням свободы данного квазикристалла [67].

Классические теории кристаллизации и фазовых переходов Ландау не рассматривали явной зависимость параметра порядка от атомных координат. Впервые такая зависимость была учтена в работе [73] для построения теории реконструктивных фазовых переходов между кристаллическими фазами, не связанными соотношением группа-подгруппа. Использование данной идеи привело к решению множества сложных кристаллофизических задач [74]. Для вычисления координат узлов квазикристаллической укладки $\mathbf{r}_n$ мы будем следовать тому же самому принципу и подставим амплитуды $\rho_k(\mathbf{r}_n) = \frac{1}{S}\sum_{n=1}^{M}\exp(-i\mathbf{b}_k\mathbf{r}_n)$ в энергию (2.3). Здесь M - число узлов, а S -площадь структуры. После этого, минимизируя энергию (2.3), можно найти координаты узлов квазирешетки $\mathbf{r}_n$. Однако, решение данной задачи нетривиально и выходит за рамки данной работы. Поэтому мы ограничимся тем, что заменим разложение (2.3) на эффективную свободную энергию октагональной фазы. Ее симметрия приводит к равенству всех модулей $|\rho_k|$. Используя параметризацию фаз через голдстоуновские переменные **u** и **v,** функцию $\delta\rho(\mathbf{R})$ можно переписать в следующем действительном виде:

$$\delta\rho(\mathbf{R}) = 2\rho_\Delta \sum_{n=0}^{3}\cos(\mathbf{b}_n\mathbf{R} + \phi_n^0), \tag{2.4}$$

где $\phi_n^0 = \mathbf{b}_n\mathbf{u} + \mathbf{b}_n^\perp\mathbf{v}$, $\rho_\Delta = |\rho_k|$, $\mathbf{b}_n = b^0\langle\cos(n\pi/4), \sin(n\pi/4)\rangle$, $\mathbf{b}_n^\perp = b^0\langle\cos(n3\pi/4), \sin(n3\pi/4)\rangle$. Соответственно, свободная энергия (2.3) упрощается до вида:

$$F_q = A_1\rho_\Delta^2 + A_2\rho_\Delta^4 + A_3\rho_\Delta^6 \tag{2.5}$$

где коэффициенты A_i линейно зависят от коэффициентов F_i свободной энергии (2.3). Коэффициент A_3 принимает только положительные значения, что связано непосредственно с существованием у энергии (2.5) глобального минимума.

Эффективный параметр порядка ρ_Δ должен быть полностью симметричен в низкосимметричной фазе [75], и исходя из этого может быть записан как среднее амплитуд ρ_k:

$$\rho_\Delta = \frac{1}{4S}\sum_{n=0}^{3}\sum_{i=1}^{M}\cos(\mathbf{b}_n\mathbf{r}_i + \phi_n^0). \qquad (2.6)$$

Параметр порядка ρ_Δ (2.6) всегда ограничен своим максимальным значением: $|\rho_\Delta| \le \rho_\Delta^{\max}$. Это ограничение определяется его зависимостью от координат узлов $\mathbf{r}_i$. Максимальное значение величины (2.6) $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ достигается, когда все максимумы ($\delta\rho(\mathbf{r}_i)>\rho_{cf}$) функции (2.4) совпадают с координатами узлов квазирешетки $\mathbf{r}_i$. Параметр обрезания ρ_{cf} определяется поверхностной концентрацией узлов *M/S*. Отметим также, что определение координат $\mathbf{r}_i$ в рамках эффективного потенциала (2.5) невозможно, если сложная функция координат узлов $F_q = F_q(\rho_\Delta(\mathbf{r}_i))$ имеет глобальный минимум в точке $\rho_\Delta = \rho_\Delta^0$, где $|\rho_\Delta^0| \le \rho_\Delta^{\max}$ (см. рис. 2.1, c). В этом случае равенства $\rho_\Delta(\mathbf{r}_i) = \rho_\Delta^0$ недостаточно для того, чтобы определить координаты $\mathbf{r}_i$. Напротив, пусть $\partial_{\rho_\Delta} F_q(\rho_\Delta) \le 0$ (функция $F_q(\rho_\Delta)$ убывает) в точке $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ (см. рис. 2.1, b). Тогда глобальный минимум сложной функции $F_q = F_q(\rho_\Delta(\mathbf{r}_i))$ достигается в той же самой точке $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$, а значения $\mathbf{r}_i$ получаются в результате максимизации параметра порядка (2.6).

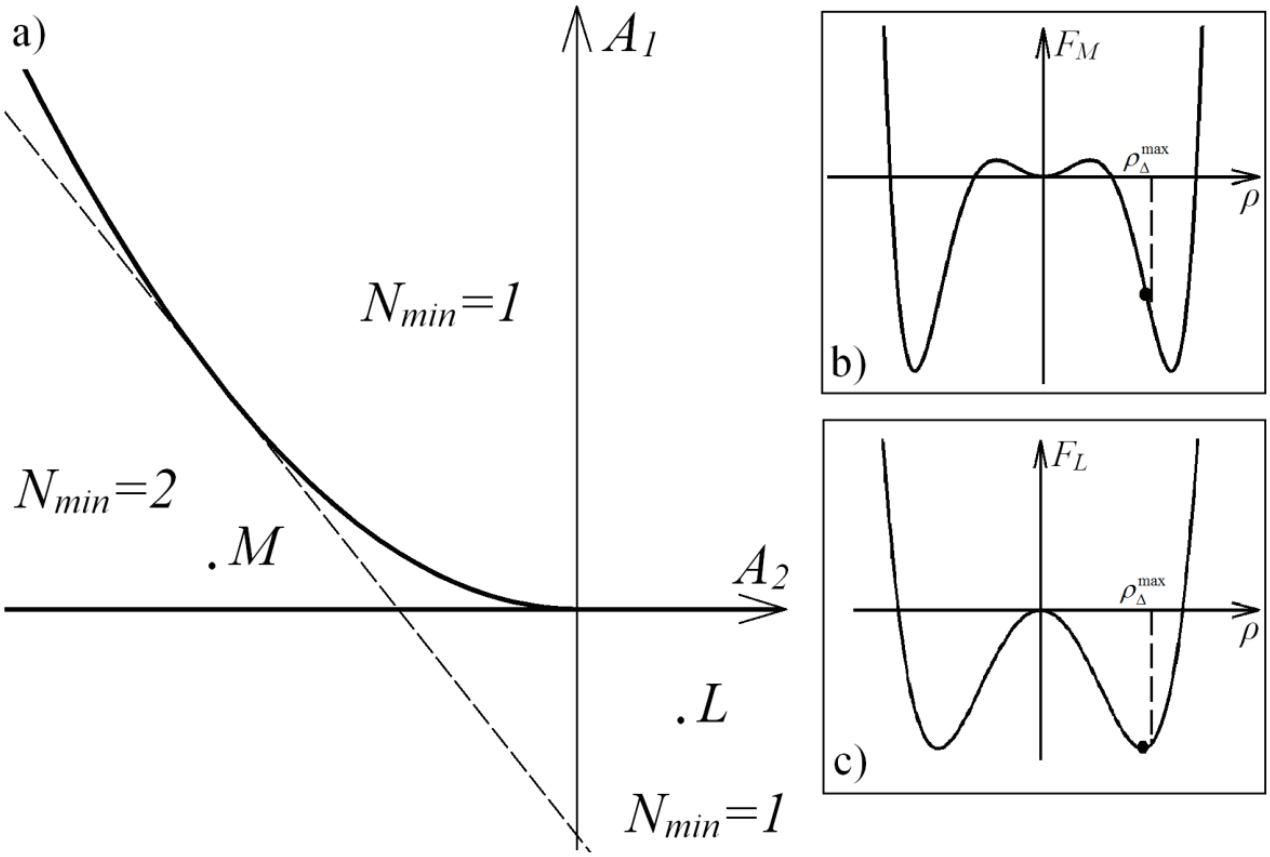


Рисунок 2.1 - Фазовая диаграмма, соответствующая эффективной свободной энергии (2.5). a) Области устойчивости решений. Жирные линии разделяют диаграмму на области с различным числом неэквивалентных минимумов N_{min} свободной энергии $F_q(\rho_\Delta)$. Минимум $\rho_\Delta = 0$ (жидкое состояние) существует только в области $A_1 > 0$, в то время как предельная фаза $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{max}$ существует лишь только слева от пунктирной линии. В этой широкой области минимизация свободной энергии эквивалентна максимизации эффективного параметра порядка. Вставки b) и c) показывают вид функции (2.5) в областях, содержащих точки *M* и *L* и соответственно расположенных слева и справа от пунктирной линии.

Область фазовой диаграммы $\partial_{\rho_\Delta} F_q(\rho_\Delta^{\max}) \le 0$, соответствующая стабильному состоянию, расположена слева от пунктирной линии $A_1 = -2A_2\rho_\Delta^2 - 3A_3\rho_\Delta^4$, где $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ (см. рис. 2.1). В этой области минимизация свободной энергии эквивалентна максимизации эффективного параметра порядка (2.6).

Проанализируем теперь структуру, которая получается в результате максимизации параметра порядка (2.6). Для максимизации (2.6) узлы квазирешетки должны размещаться в наиболее высоких максимумах функции (2.4). Чтобы найти координаты $\mathbf{R} = \mathbf{r}_j$ таких узлов, используем следующую систему:

$$\mathbf{b}_n \mathbf{r}_j + \Delta\phi_n^j + \phi_n^0 = 2\pi N_n^j, \tag{2.7}$$

где N_n^j - целые, n=0,1,2,3, а $\Delta\phi_n^j$ - малые фазовые отклонения. Данные фазовые отклонения появляются вследствие того, что волны, входящие в суперпозицию (2.4) несоразмерны друг с другом, и даже в самых высоких максимумах функции (2.4) фаза каждой из волн немного отлична от $2\pi N_n^j$. После параметризации малых фазовых отклонений $\Delta\phi_n^j$ 2-мерными векторами $\Delta\mathbf{r}_j$ и $\mathbf{r}_j^\perp$: $\Delta\phi_n^j = \mathbf{b}_n \Delta\mathbf{r}_j + \mathbf{b}_n^\perp \mathbf{r}_j^\perp$ решение системы (2.7) может быть записано в следующем виде:

$$\mathbf{r}_j + \Delta\mathbf{r}_j = \sum_{i=0}^{3} N_i^j \mathbf{a}_i - \mathbf{u}, \tag{2.8}$$

$$\mathbf{r}_j^\perp = \sum_{i=0}^{3} N_i^j \mathbf{a}_i^\perp - \mathbf{v}, \tag{2.9}$$

где $\mathbf{u}$ и $\mathbf{v}$ однородные фононные и фазонные сдвиги структуры, соответственно; $\mathbf{a}_i = \frac{\pi}{b_0}(\cos(i\pi/4), \sin(i\pi/4))$, $\mathbf{a}_i^\perp = \frac{\pi}{b_0}(\cos(i3\pi/4), \sin(i3\pi/4))$, i=0,1,2,3. Вблизи любого высокого максимума $\mathbf{r}_j$ функция (2.4) может быть

аппроксимирована как $\delta\rho(\mathbf{R}) \approx 2\rho_{\Delta}\left(4 - \sum_{n=0}^{3}(\Delta\phi_{2n}^{j})^2/2\right)$. Откуда координаты данного максимума могут быть представлены как

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_j = \sum_{i=0}^{3} N_{2i}^{j}\,\mathbf{a}_i - \mathbf{u}, \tag{2.10}$$

а величина функции в максимуме

$$\delta\rho(\mathbf{r}_j) \approx 2\rho_{\Delta}\left(4 - (\mathbf{r}_j^{\perp})^2 b_0^2\right). \tag{2.11}$$

Следовательно, отклонения $\Delta\mathbf{r}_j$ в соотношении (2.8) малы и $|\Delta\mathbf{r}_j| << |\mathbf{r}_j^{\perp}|$ для любого высокого максимума функции (2.4). Выражения (2.8-2.9) полностью совпадают с обычными уравнениями для проектирования плоской октагональной квазирешетки из четырехмерного пространства. На рисунке (2.2) представлена функция плотности (2.4) в области $\delta\rho(\mathbf{R})>1.5\,\rho_{\Delta}$, и спроектированы соответствующие узлы четырехмерного пространства. Видно очень хорошее совпадение наиболее интенсивных максимумов $\delta\rho(\mathbf{r}_i)$ с проекциями узлов четырехмерного пространства. Все максимумы $\delta\rho(\mathbf{r}_j)>1.5\,\rho_{\Delta}$ однозначно индексируются целочисленными индексами N_n^j. В масштабе рисунка отклонения $\Delta\mathbf{r}_j$ между позициями максимумов и проекциями узлов четырехмерного пространства практически незаметны.

2.2 Условная минимизация свободной энергии Ландау в случае октагональных квазикристаллов

Проанализируем подробнее квазирешетку, изображенную на рис. 2.2. Так же как и идеальная октагональная мозаика, использованная в работе [70] для построения модели структуры MnSiAl, решетка, показанная на рис. 2.2, состоит из квадратов и ромбов. Однако некоторые квадраты в данной решетке перекрываются. Перекрытие происходит в областях выделенных на рис. 2.2 темно-серым цветом.

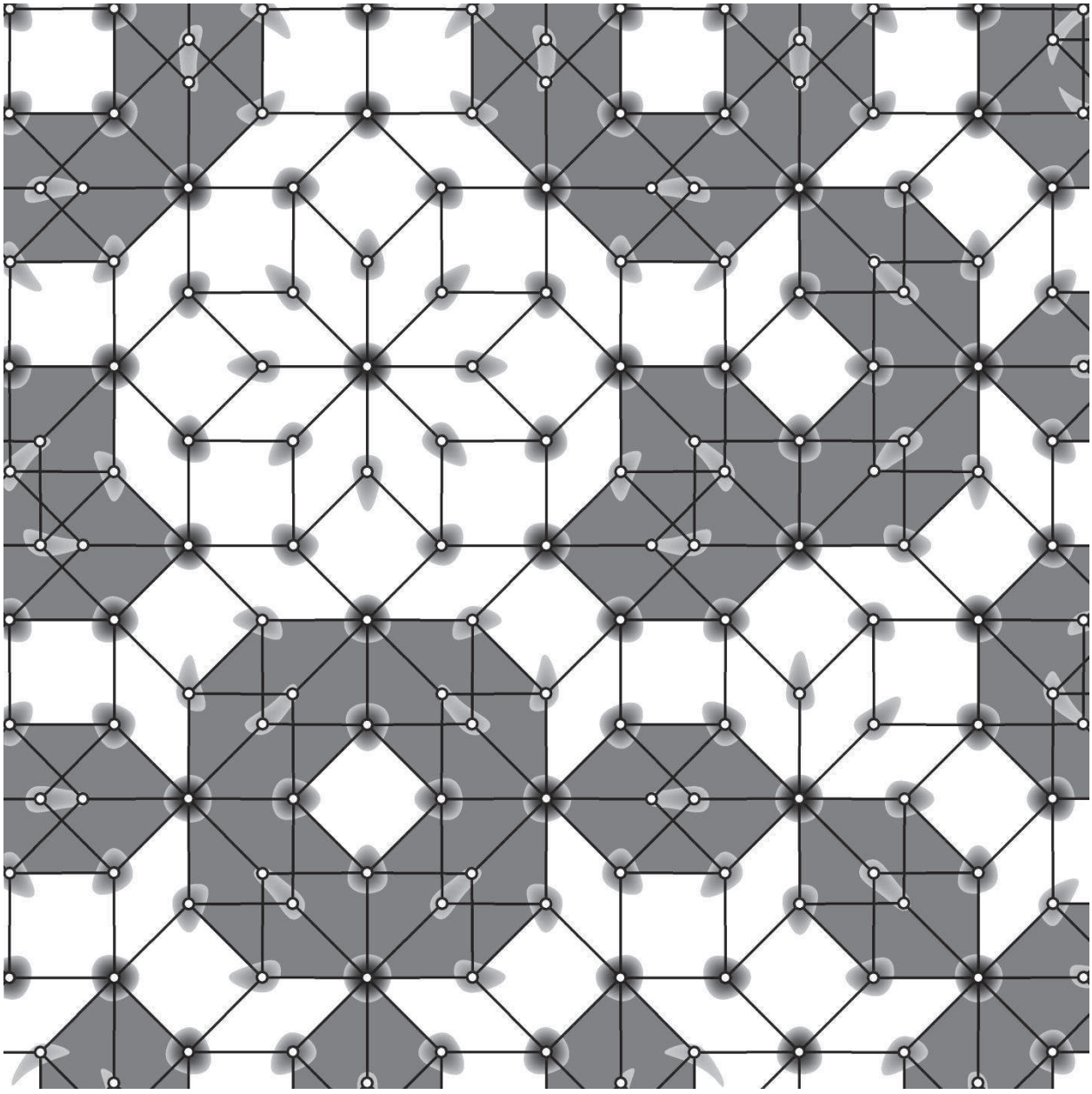


Рисунок 2.2 - Функция плотности (2.4) в области $\delta\rho(\mathbf{R})>1.5\,\rho_{\Delta}$ и проекции узлов четырехмерного пространства, которые соответствуют максимумам функции $\delta\rho(\mathbf{R})$. Изменение цвета от светло-серого до черного соответствует изменению величины функции $\delta\rho(\mathbf{R})$ в пределах от $1.5\,\rho_{\Delta}$ до $8\,\rho_{\Delta}$. Вершины построенной квазикристаллической решетки совпадают с максимумами $\delta\rho(\mathbf{R})$ и лишь немного отклоняются от идеальных положений (2.10), показанных незаполненными кружками.

Атомные мотивы, задаваемые перекрывающимися квадратными ячейками, не являются когерентными (смотрите расположение атомов в квадратных ячейках в работе [71] на рисунках 1 и 2). Возникшие пересечения структурных элементов очевидно вызваны наличием в решетке лишних узлов, которые придется исключить.

Из рис. 2.2 видно, что узлы, один из пары которых является лишним, - ближайшие соседи. Расстояние между ними примерно в $\sqrt{2}-1$ раз меньше длины стороны элементарной ячейки. Для решетки, вершинами которой являются максимумы функции $\delta\rho(\mathbf{R})$, данное соотношение между расстояниями выполняется с очень хорошей точностью, так как все максимумы $\delta\rho(\mathbf{R})$ в области $\delta\rho(\mathbf{R})>1.5\,\rho_{\Delta}$ практически совпадают с проекциями узлов четырехмерного пространства (10).

Таким образом, становится понятным, что процесс минимизации свободной энергии (2.5) (и максимизации амплитуды (2.6)) должен быть условным, а именно необходимо учитывать геометрическое ограничение на включение координат максимума функции $\delta\rho(\mathbf{R})$ в множество узлов конструируемой квазирешетки. Вводимое ограничение является запретом на одновременное размещение двух узлов квазирешетки в паре максимумов, разделенных одним из восьми векторов $\mathbf{S}_i$, транслирующих ближайшие максимумы $\delta\rho(\mathbf{R})$ друг в друга. Тогда, очевидно, максимизировать свободную энергию (2.5) будет такой способ размещения узлов квазирешетки по максимумам функции (2.4), при котором узлу *квазирешетки соответствует наиболее высокий максимум, по сравнению со всеми его соседями, разделенными с данным максимумом векторами* $\mathbf{S}_i$. На рис. 2.3 представлена идеальная октагональная квазирешетка, построенная путем условной минимизации энергии (2.5). Узлами квазирешетки по-прежнему являются максимумы функции (2.4).

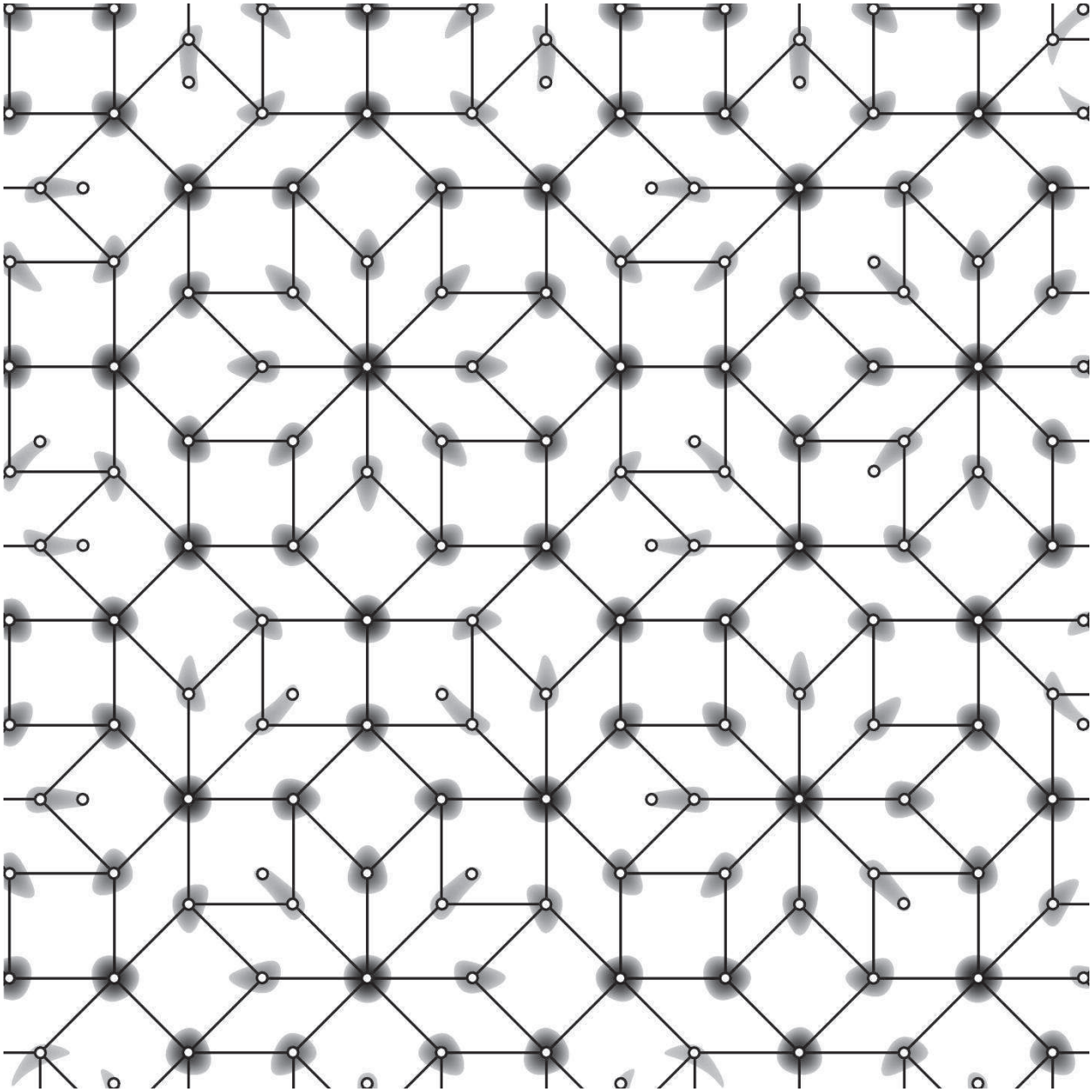


Рисунок 2.3 - Октаганальная квазиререшетка квазикристалла MnSiAl, построенная в рамках теории кристаллизации Ландау. Максимумы функции плотности (2.4) в области $\delta\rho(\mathrm{R})>1.5\,\rho_{\Delta}$ представлены незаполненными кружками. Максимумы функции $\delta\rho(\mathrm{R})$, не включенные в квазирешетку, исключены рассмотренной в тексте процедурой условной минимизации свободной энергии (2.5).

Разъясним теперь физический смысл векторов $\mathbf{S}_i$, приводящих к невозможности наложения элементарных ячеек в структуре MnSiAl. При постоянной величине голдстоуновской степени свободы **v**, переключения между максимумами, связанными этими векторами, соответствуют фазонным прыжкам с наименьшей энергией, которые совместимы с реальной геометрией пространства рассматриваемой квазирешетки. Данные фазонные прыжки переключают одну позицию в центре сплюснутого шестиугольника, состоящего из квадрата и двух ромбом (аналогичные шестиугольники выделены серым на рис. 2.2). При этом шестиугольник остается по-прежнему разбитым на два ромба и квадрат. Прыжки на большее расстояние, не соответствующее звезде векторов $\mathbf{S}_i$, в принципе могут иметь меньшую энергию возбуждения ΔF_q, однако такие переключения позиций очевидно несовместимы с геометрией данной квазирешетки. Такая интерпретация $\mathbf{S}_i$ может позволить применить нашу теорию к квазикристаллическим структурам, описание которых невозможно в подходе двух элементарных ячеек [76]. Для всех типов квазикристаллов наиболее интенсивные максимумы функции плотности (2.2) связаны с узлами квазирешетки, которые наиболее устойчивы по отношению к единичному фазонному возбуждению. Например, на рис. 3, узлы решетки, соответствующие стабильному состоянию, совпадают с наиболее интенсивными максимумами функции плотности, показанными наиболее темным цветом, в то время как узлы с высокой долей вероятности возникновения фазонных прыжков можно связать векторами $\mathbf{S}_i$ и совместить с менее интенсивными максимумами функции плотности, обозначенными более светлыми оттенками. Аналогичная фазонно-энергетическая иерархия нестабильных областей, расположенных на стабильном остове следует из рассмотрения электронной стабилизации квазикристалла в рамках механизма Юм-Розери [77].

Рассмотрим теперь предложенный алгоритм построения октагональной квазирешетки с точки зрения традиционной многомерной кристаллографии. Заметим, что так как интересующие нас максимумы (2.4) индексируются целочисленными величинами N_n^j, то векторы $\mathbf{S}_i$ (с точностью до малых отклонений $\Delta\mathbf{r}_j$) являются параллельными проекциями четырехмерных трансляций. Все они симметрийно эквивалентны трансляции $\mathbf{Z}_1$=<1, 0, 0, 0> и получаются из нее в результате циклической перестановки и инверсии. Тогда, используя соотношение (2.11), приведенный выше энергетический алгоритм построения октагональной квазирешетки можно переформулировать следующим образом: *Узел четырехмерного пространства проектируются в квазирешетку, если соседи этого узла, транслируемые из него векторами* $\mathbf{Z}_i$ *и характеризуемые меньшим значением* $|\mathbf{r}_j^{\perp}|$, *отсутствуют.* Несложно убедиться в том, что такая формулировка алгоритма отбора узлов эквивалентна проверке, согласно которой перпендикулярные координаты узла $\mathbf{r}_j^{\perp}$ попадают внутрь проекционного окна в форме правильного восьмиугольника с расстоянием между противоположными сторонами равным длине перпендикулярной проекций вектора $\mathbf{Z}_1$.

Также интересно отметить, что данная октагональная квазирешетка, построенная на максимумах волн плотности (2.4), является первой в ряду самоподобных квазирешеток с последовательно большими длинами ребер, которые также строятся на максимумах той же функции (2.4). Так, если изменить условие минимизации энергии (2.5) и выбрать длины векторов $\mathbf{S}_i$ в $\tau = \sqrt{2}+1$ раз больше (тогда они будут параллельными проекциями четырехмерных трансляций, симметрийно эквивалентных трансляции <1, 1, 1, 0>), то получится октагональная квазирешетка с длинами ребер в τ раз большими. Для каждой последующей квазирешетки в данном ряду отношение длины максимального отклонения $\Delta\mathbf{r}_j$ к ребру квазирешетки

будет уменьшаться, и положения включаемых в решетку максимумов функции (2.4) будут все лучше и лучше совпадать с положениями соответствующих проекций узлов четырехмерного пространства.

Аналогичным образом в рамках теории кристаллизации Ландау можно описать пентагональную укладку Пенроуза, образованную из пятиугольников, ромбов и звезд (иногда усеченных) [29].

2.3 Теория кристаллизации Ландау и квазикристаллические структуры в кластерном приближении

Следуя работе Буркова, рассмотрим квазикристаллическую структуру в кластерном приближении [54], то есть фактически исследуем самосборку квазикристаллических решеток в рамках теории фазовых переходов Ландау [20-21] из атомных кластеров, не занимаясь при этом вопросами, связанными с их образованием, и механизмами взаимного перекрытия. Разрабатываемую теорию проиллюстрируем на примере пентагональной укладки Пенроуза [29]. Как и при рассмотрении октагонального квазикристалла MnSiAl, раскладывая свободную энергию в степенной ряд амплитуд ρ_k критических волн плотности [20,21], мы не считаем амплитуды ρ_k малыми и теперь учитываем зависимость величин ρ_k от координат центров тяжести кластеров. При минимизации свободной энергии мы накладываем простейшие ограничения на возможные расстояния между соседними кластерами, связанные с внутренней структурой кластеров, используемых в кластерной модели.

Рассмотрим некоторые основные особенности теории кристаллизации Ландау [20-21] применительно к плоским декагональным квазикристаллам к числу которых так же относится пентагональная укладка Пенроуза [29]. Вблизи точки кристаллизации распределение плотности структурных единиц может быть записано в виде (2.1), где ρ_0 - теперь кластерная плотность до кристаллизации, а $\delta\rho(\mathbf{R})$ соответствует отклонению критической плотности,

вызванному образованием квазикристаллического порядка. Согласно теории Ландау $\delta\rho(\mathbf{R})$ - неприводимая функция, включающая единичное неприводимое представление группы симметрии изотропного состояния. Соответствующее разложение функции $\delta\rho(\mathbf{R})$ по плоским волнам принимает вид:

$$\delta\rho(\mathbf{R}) = \sum_{k=0}^{9} \rho_k \exp(i\mathbf{b}_k \mathbf{R}), \tag{2.12}$$

где $\mathbf{R}$ – радиус вектор, $\mathbf{b}_k = b^0 \langle \cos(k\pi/5), \sin(k\pi/5) \rangle$. Так как $\rho_k = |\rho_k| \exp(i\phi_k^0)$ и отклонение плотности $\delta\rho(\mathbf{R})$ действительны, $\rho_{\mathbf{k}} = \rho_j^*$ для $j=(k+5) \bmod 10$ и число неприводимых (независимых) фаз ϕ_k^0 равно 5. Разложение свободной энергии Ландау может быть представлено как инвариантная функция амплитуд $\rho_{\mathbf{k}}$:

$$F = F_1 I_1 + F_2 I_2 + F_3 I_1^2 + F_4 I_3 + F_5 I_2 I_1 + F_6 I_1^3, \tag{2.13}$$

где $F_i = F_i(P,T)$ феноменологический коэффициент зависящий от температуры T и давленияе P, а $I_1 = \rho_0\rho_5 + \rho_1\rho_6 + \rho_2\rho_7 + \rho_3\rho_8 + \rho_4\rho_9$,

$I_2 = \rho_0\rho_1\rho_5\rho_6 + \rho_1\rho_2\rho_6\rho_7 + \rho_2\rho_3\rho_7\rho_8 + \rho_3\rho_4\rho_8\rho_9 + \rho_4\rho_5\rho_9\rho_0$,

$I_3 = \rho_0\rho_2\rho_4\rho_6\rho_8 + \rho_1\rho_3\rho_5\rho_7\rho_9$ - базисные инвариантные функции амплитуд плотности $\rho_{\mathbf{k}}$.

Минимум свободной энергии Ландау определяется зависимостью от фаз волн плотности ϕ_k^0. Инварианты второго и четвертого порядка I_1 и I_2 не зависят от фаз ϕ_k^0, в то время как инвариант пятого порядка I_3 зависит лишь только от симметричной комбинации $\xi = \sum_{n=0}^{4} \phi_{2n}^0$. Поэтому энергия (2.13) не зависит от 4 других ортогональных линейных комбинаций фаз ϕ_k^0 [67]. Следовательно, разложение шестого порядка (2.12) является простым.

Разложение четвертого порядка не зависит от величины ξ, а разложение пятого порядка не имеет глобального минимума.

Далее мы отклоняемся от обычной теории. Для вычисления координат центров кластеров $\mathbf{r}_i$ можно подставить амплитуды $\rho_k = \frac{1}{S}\sum_{n=1}^{N}\exp(-i\mathbf{b}_k\mathbf{r}_n)$ в энергию (2.13). Здесь N - число кластеров, а S - площадь структуры. После этого, минимизируя свободную энергию Ландау (2.13) можно найти координаты $\mathbf{r}_i$. Однако, решение данной задачи в общем виде громоздко и содержит помимо информации о декагональной квазикристаллической фазе дополнительную информацию о других фазах, которые находятся вне рамках настоящей работы. Для иллюстрации основных выводов предлагаемой модели формирования декагональных квазикристаллов в дальнейшем рассмотрении мы заменим разложение Ландау (2.13) на эффективную свободную энергию декагональной квазикристаллической фазы. Симметрия десятого порядка этой фазы приводит к равенству всех значений $|\rho_k|$. Используя параметризацию фаз [67] в переменных Голдстоуна **u** и **v,** функция $\delta\rho(\mathbf{R})$ может быть переписана в следующем действительном виде:

$$\delta\rho(\mathbf{R}) = 2\rho_\Delta \sum_{n=0}^{4}\cos(\mathbf{b}_{2n}\mathbf{R} + \phi_{2n}^0), \tag{2.14}$$

где $\phi_{2n}^0 = \mathbf{b}_{2n}\mathbf{u} + \mathbf{b}_{2n}^\perp\mathbf{v} + \xi/5$, $\rho_\Delta = |\rho_k|$, $\mathbf{b}_n^\perp = b^0\langle\cos(n3\pi/5), \sin(n3\pi/5)\rangle$.

Соответственно, свободная энергия (2.13) упрощается до вида:

$$F_q = A_1\rho_\Delta^2 + A_2\rho_\Delta^4 + A_3\rho_\Delta^5 + A_4\rho_\Delta^6, \tag{2.15}$$

где коэффициенты A_i линейно зависят от коэффициентов F_i свободной энергии (2.13). Кроме того, так как I_3 преобразуется в $2\rho_\Delta^5\cos(\xi)$, коэффициент A_3 зависит от значения ξ: $A_3 = 2F_4\cos(\xi)$. Минимизация (2.15) с учетом переменной ξ выбирает структуры с конкретным дискретным значением ξ, соответствующие декагональным квазикристаллам. В случае,

когда F_4>0, минимум свободной энергии соответствует $\cos(\xi) = -1$ и квазикристаллической фазе с $\xi = \pi + 2\pi\xi_0$, где ξ_0 - целое. При F_4<0, декагональная квазикристаллическая фаза соответствует минимуму свободной энергии с переменной ξ равной $2\pi\xi_0$ и $\cos(\xi) = 1$. И тот и другой случай могут быть рассмотрены в рамках уравнения (5) при условии, что знаки $\cos(\xi)$ и амплитуды ρ_Δ совпадают, а коэффициент A_3 считается равным $\pm 2F_4$. Далее рассматривается случай с отрицательным значением коэффициента A_3, который энергетически выгоден при $\xi = 2\pi\xi_0$ и $\rho_\Delta \geq 0$. Рассмотрение противоположной ситуации аналогично.

Параметр порядка должен быть полностью симметричен в низко симметричной фазе [73], и поэтому при рассмотрении перехода изотропное состояние – декагональная фаза может быть представлен как средняя амплитуда по амплитудам ρ_k:

$$\rho_\Delta = \frac{1}{5S}\sum_{n=0}^{4}\sum_{i=1}^{N}\cos(\mathbf{b}_{2n}\mathbf{r}_i + \phi_{2n}^0). \qquad (2.16)$$

Заметим, что параметр порядка ρ_Δ, определяемый формулой (2.16), нелинейная связанная функция всегда ограниченная своим минимальным и максимальным значениями: $\rho_\Delta^{\min} \leq \rho_\Delta \leq \rho_\Delta^{\max}$. Это ограничение связано с зависимостью значения параметра порядка от координат узла $\mathbf{r}_i$, которая впервые была рассмотрена в работе [73]. Максимальное ограничение $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ в уравнении (2.16) достигается, когда все максимумы ($\delta\rho(\mathbf{r}_i)>\rho_{cf}$) функции (2.14) совпадают с узлами квазирешетки $\mathbf{r}_i$. Параметр обрезания ρ_{cf} определяется поверхностной концентрацией $C_s=N/S$. Определение координат $\mathbf{r}_i$ в рамках эффективного потенциала (2.15) не всегда возможно. Вместо этого, предположим, что $F_q(\rho_\Delta)$ имеет глобальный минимум в точке ρ_Δ^0, где $\rho_\Delta^{\min} \leq \rho_\Delta^0 \leq \rho_\Delta^{\max}$. В этом случае равенства $\rho_\Delta(\mathbf{r}_i) = \rho_\Delta^0$ недостаточно для того, чтобы определить координаты $\mathbf{r}_i$ (см. рис. 2.4, с).

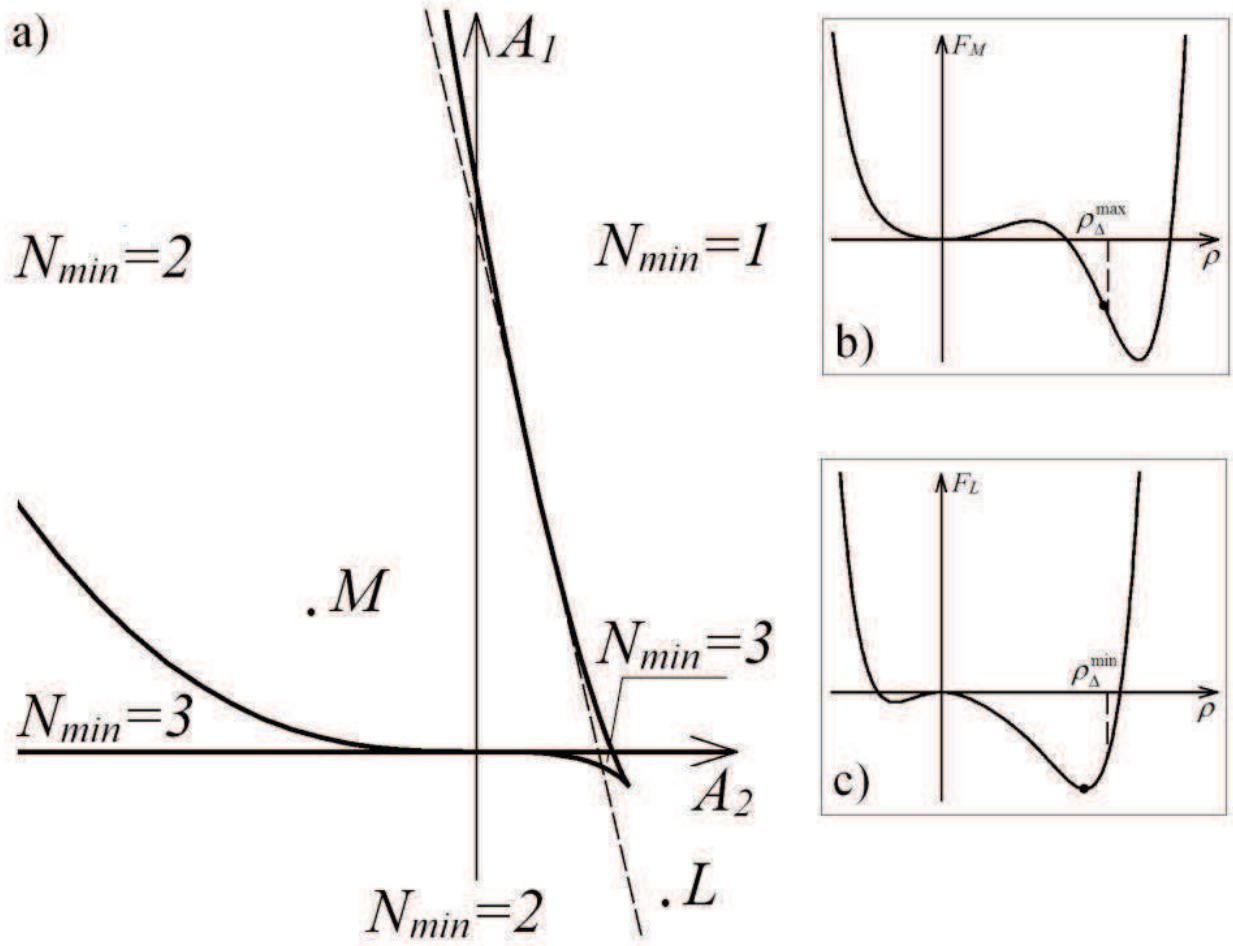


Рисунок 2.4 - Фазовая диаграмма, соответствующая эффективной свободной энергии (2.15). a) Области устойчивости различных состояний системы. Пунктирная линия разделяет диаграмму на две области с различным числом минимумов N_{min} свободной энергии $F_q(\rho_\Delta)$. Минимум $\rho_\Delta = 0$ (жидкое состояние) существует только в области $A_1 > 0$. Предельная (граничная) фаза $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ существует слева от пунктирной линии. В этой широкой области минимизация свободной энергии эквивалентна максимизации эффективного параметра порядка. Вставки b) и c) показывают вид функции (2.15) в областях *M* и *L,* локализованных слева и справа от пунктирной линии. Черные точки соответствуют равновесному значению эффективного параметра порядка в обоих случаях.

Если $\partial_{\rho_\Delta} F_q(\rho_\Delta) \le 0$ (функция $F_q(\rho_\Delta)$ убывает) в точке $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ (см. рис. 2.4, b), то глобальный минимум сложной функции $F_q = F_q(\rho_\Delta(\mathbf{r}_i))$ достигается в той же самой точке $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$, а значения $\mathbf{r}_i$ получаются в результате максимизации функции (2.16). Область фазовой диаграммы $\partial_{\rho_\Delta} F_q(\rho_\Delta^{\max}) \le 0$, соответствующая стабильному состоянию, расположена слева от пунктирной линии $A_1 = -2A_2\rho_\Delta^2 - 5/2A_3\rho_\Delta^3 - 3A_4\rho_\Delta^4$, где $\rho_\Delta = \rho_\Delta^{\max}$ (см. рис. 2.4). В этой области свободная энергия минимизации эквивалентна максимизации эффективного параметра порядка (2.16).

Рассмотрим теперь структуру, которая получается в результате максимизации уравнения (2.16). Как уже указывалось ранее для максимизации (2.16) центры узлов должны размещаться в наиболее высоких максимумах функции (2.14). Для нахождения координат $\mathbf{R} = \mathbf{r}_j$ таких узлов воспользуемся следующей системой:

$$\mathbf{b}_{2n}\mathbf{r}_j + \Delta\phi_{2n}^j + \phi_{2n}^0 = 2\pi N_{2n}^j, \tag{2.17}$$

где N_{2n}^j целые; n=0,2,4,6,8; а $\Delta\phi_{2n}^j$ - малые фазовые отклонения. Данные фазовые отклонения появляются вследствие того, что волны, входящие в суперпозицию (2.14), несоразмерны друг другу, и даже в самых высоких максимумах функции (2.14) фаза каждой из волн немного отлична от $2\pi N_{2n}^j$. Так как $\sum_{n=0}^{4}\Delta\phi_{2n}^j = 0$ мы параметризуем малые фазовые отклонения $\Delta\phi_{2n}^j$ двумерными векторами $\Delta\mathbf{r}_j$ и $\mathbf{r}_j^\perp$: $\Delta\phi_{2n}^j = \mathbf{b}_{2n}\Delta\mathbf{r}_j + \mathbf{b}_{2n}^\perp\mathbf{r}_j^\perp$. После чего решение уравнений (2.17) может быть записано в следующем виде:

$$\mathbf{r}_j + \Delta\mathbf{r}_j = \sum_{i=0}^{4} N_{2i}^j\,\mathbf{a}_i - \mathbf{u}, \tag{2.18}$$

$$\mathbf{r}_j^\perp = \sum_{i=0}^{4} N_{2i}^j\,\mathbf{a}_i^\perp - \mathbf{v}, \tag{2.19}$$

$$\xi_0 = \sum_{i=0}^{4} N_{2i}^{j}. \qquad (2.20)$$

где **u** и **v** - однородные фононные и фазонные сдвиги структуры, соответственно; $\mathbf{a}_i = \frac{4\pi}{5b_0}$ $(\cos(i2\pi/5), \sin(i2\pi/5))$, $\mathbf{a}_i^{\perp} = \frac{4\pi}{5b_0}$ $(\cos(i6\pi/5), \sin(i6\pi/5))$, i=0,1,2,3,4. Вблизи любого высоко максимума $\mathbf{r}_j$ функция (2.14) может быть аппроксимирована $\delta\rho(\mathbf{R}) \approx 2\rho_{\Delta}\left(5 - \sum_{n=0}^{4}(\Delta\phi_{2n}^{j})^2/2\right)$. Максимизация этой аппроксимации с учетом вектора

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_j = \sum_{i=0}^{4} N_{2i}^{j}\,\mathbf{a}_i - \mathbf{u} \qquad (2.21)$$

сводится к

$$\delta\rho(\mathbf{r}_j) \approx 2\rho_{\Delta}\left(5 - 5(\mathbf{r}_j^{\perp})^2 b_0^2/4\right). \qquad (2.22)$$

Поэтому отклонения $\Delta\mathbf{r}_j$ в уравнении (2.18) малы и $|\Delta\mathbf{r}_j| << |\mathbf{r}_j^{\perp}|$ для любого высокого максимума функции (2.14). Выражения (2.18-2.20) полностью совпадают с обычными уравнениями для проецирования плоской декагональной квазирешетки из пятимерного пространства. На рис. 2.5 представлена функция плотности (2.14) в области $\delta\rho(\mathbf{R})>3.08\,\rho_{\Delta}$ и спроектированы соответствующие узлы пятимерного пространства. На рис. 2.5 видно очень хорошее совпадение наиболее высоких максимумов $\delta\rho(\mathbf{r}_i)$ с проекциями узлов пятимерного пространства. Все максимумы $\delta\rho(\mathbf{r}_j)>3.08\,\rho_{\Delta}$ однозначно индексируются целочисленными величинами N_{2n}^{j}. В масштабе рисунка отклонения $\Delta\mathbf{r}_j$ между позициями максимумов и проекциям узлов пятимерного пространства практически незаметны.

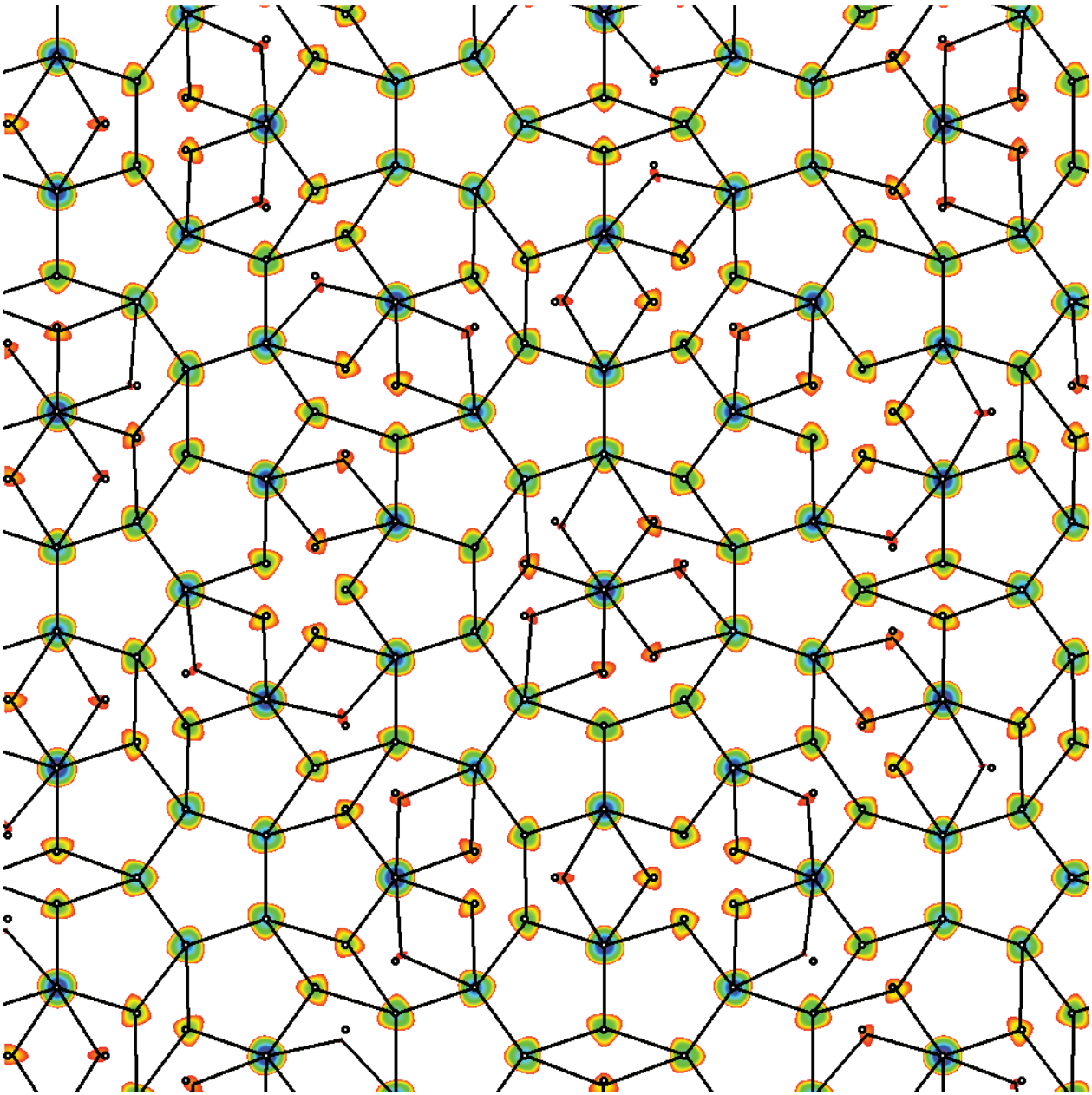


Рисунок 2.5 - Величина функции плотности (2.14) (ξ_0=1) в области $\delta\rho(\mathbf{R}) > 3.08\ \rho_\Delta$ и положения соответствующих проекций узлов пятимерного пространства. Изменение цветов от красного к фиолетовому соответствует изменению величины функции $\delta\rho(\mathbf{R})$ в пределах от $3.08\,\rho_\Delta$ до $10\,\rho_\Delta$. Вершины квазикристаллической решетки совпадают с максимумами $\delta\rho(\mathbf{R})$. Маленькие кружки соответствуют проекциям узлов, рассчитанным по формуле (2.22).

Условием $\delta\rho(R)>3{,}08$ эквивалентно определенному выбору поверхностной концентрации узлов C_s, для которой полученная квазикристаллическая решетка очень близка к экспериментальному распределению кластерных центров в классическом металлическом квазикристалле $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ [54,55]. Однако, решетка на рис. 2.5 содержит дополнительные узлы относительно идеальной пентагональной укладки Пенроуза, соответствующей экспериментальным структурам. Небольшое уменьшение величины C_s приводит к появлению вакансий без исчезновения дополнительных узлов. Таким образом, обычная теория кристаллизации приводит к декагональному квазикристаллическому порядку весьма похожему на идеальную квазирешетку. Способ улучшить теорию, основанную на прямых параллелях между термодинамической теорией и кластерным подходом для рассматриваемых структур, представлен далее, где показано, что минимизация свободной энергии Ландау, которая учитывает ограничения, накладываемые внутренней структурой кластеров, приводит к совершенной конструкции пентагональной укладки Пенроуза.

2.4 Минимизация свободной энергии Ландау с учетом ограничений накладываемых внутренней структурой кластеров

Рассмотрим квазикристаллическую решетку, изображенную на рис. 2.5 с точки зрения кластерных моделей $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$, предложенных последовательно Бурковым [54] и Ямамото [55]. Заметим, что решетка, представленная на рис. 2.5 состоит из звезд (иногда усеченных), тонких и толстых ромбов. С точностью до малых поправок $\Delta\mathbf{r}_j$ ближайшие соседи в построенной укладки разделены расстояниями в $\tau = (\sqrt{5}+1)/2$ раз меньше, чем длины ребер сетки, а длины коротких диагоналей широких ромбов примерно в 1.17 раза больше ребер сетки. Однако кластер, характеризующий структуру $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ (предложенный в [78] и используемый в обеих моделях) может располагаться от другого такого же кластера на расстояниях

2 и 1,2 нм. Отношение этих расстояний также равно τ. При других расстояниях между центрами кластеров задаваемые ими мотивы просто не являются когерентными. Поэтому, разместить такие кластеры во *всех* узлах квазирешетки, представленной на рис. 2.5, не удастся. Кластеры, разделяемые меньшими диагоналями широких ромбов, не смогут перекрыться регулярным образом, и *один из каждой пары таких кластеров* придется исключить. Та же самая проблема размещения кластеров существуют и в модели Буркова, в которой фактически декорируется кластерами лишь некоторое подмножество вершин ромбической укладки Пенроуза. В явном виде это подмножество было найдено позже в работе [55] (см. рис 2.6, b).

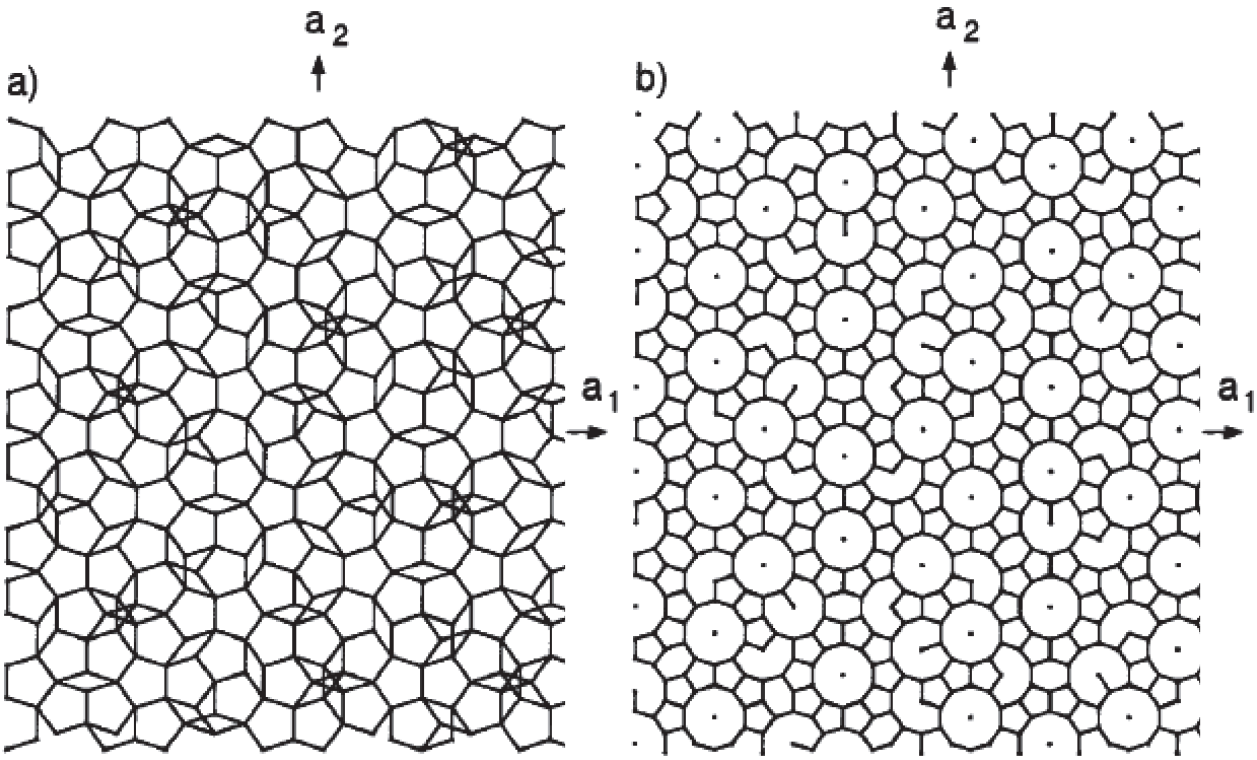


Рисунок 2.6 – Расположение кластерных центров в модели Ямамото (a) и модели Буркого (b). На a) и b) длина сторон пятиугольников 2 и 1,2 нм соответственно. На b) кластер расположен в центре каждого десятиугольника и дополнительно в его вершинах [55].

В этой же работе на основе анализа изображений, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, было показано, что ромбическая укладка Пенроуза вообще не соответствует структуре $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ и для декорирования кластерами следует использовать пентагональную укладку Пенроуза (см. рис. 2.6, а).

Пентагональная укладка Пенроуза очень похожа на квазикристаллическую решетку, представленную на рисунке 2.5. Единственное различие состоит в том, что в пентагональной укладке Пенроуза широкие ромбы просто отсутствуют за счет отсутствия одного из пары узлов, разделенных нежелательным расстоянием в 1.17 раз большим ребра сетки.

Таким образом, становится понятно, что процесс минимизации свободной энергии (2.15) (и максимизации амплитуды (2.16)) должен быть условным, а именно необходимо учитывать геометрическое ограничение на заполнение узлов квазикристаллической решетки, накладываемое внутренним устройством кластера. Оно является запретом на одновременное размещение двух кластеров в паре позиций, разделенных одним из десяти векторов $\mathbf{S}_i$, совпадающих с диагоналями широких ромбов. Тогда, очевидно, максимизировать функцию (2.15) будет такой способ размещения кластеров по максимумам функции (2.14), при котором *центр кластера соответствует наиболее высокому максимуму по сравнению со всеми его соседями, транслируемыми из данного максимума векторами* $\mathbf{S}_i$. На рис. 2.7 представлена идеальная пентагональная укладка Пенроуза построенная путем условной минимизации энергии (2.15). Узлами пентагональной укладки являются максимумы функции (2.14). На дополнительные, не заполняемые кластерами максимумы (2.14), нацелены векторы $\mathbf{S}_i$, направленные от более высоких максимумов функции (2.14).

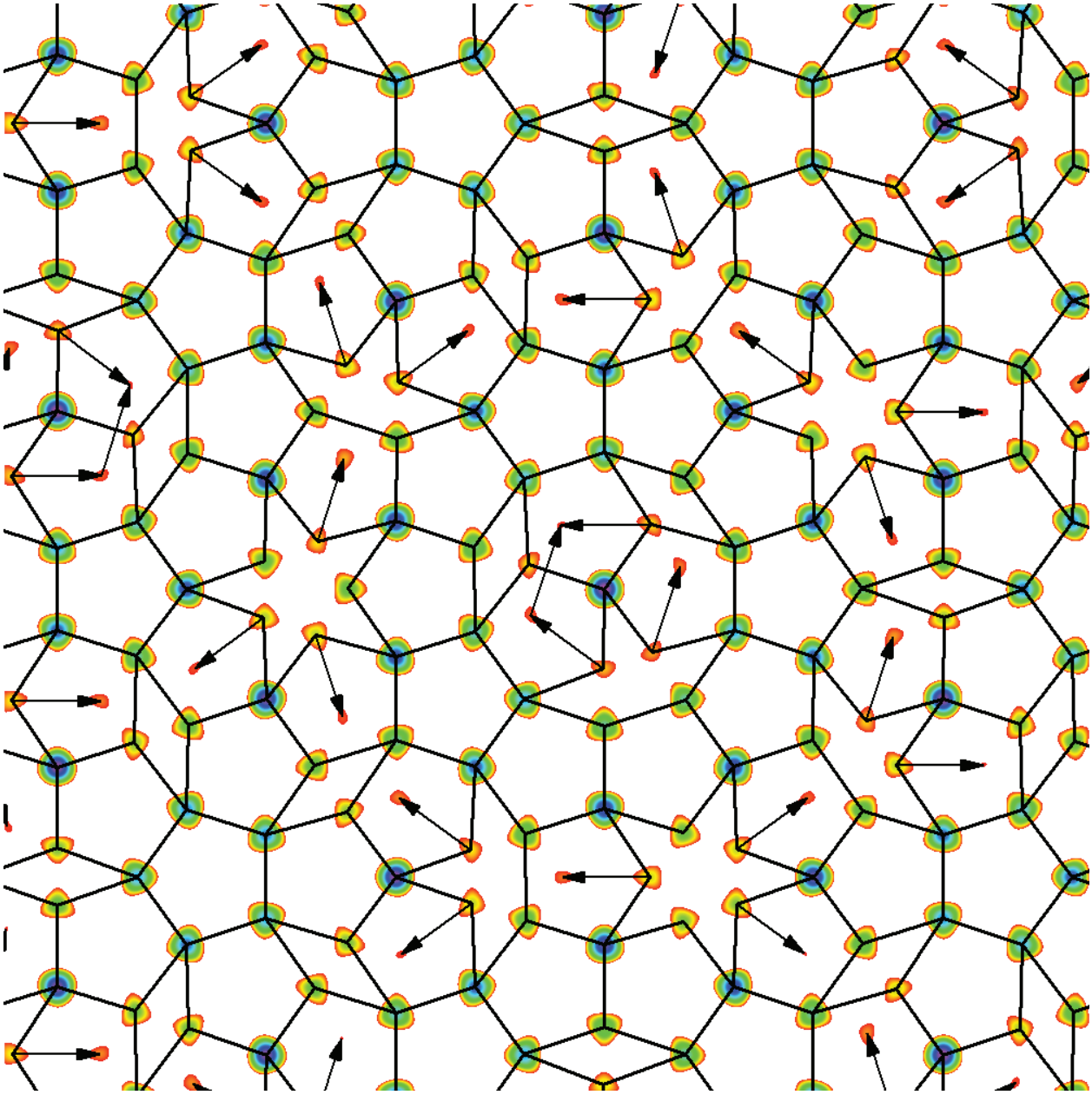


Рисунок 2.7 – Пентагональная укладка Пенроуза, полученная в рамках теории кристаллизации Ландау. Изменение цветов от красного к фиолетовому соответствует изменению величины функции $\delta\rho(\mathbf{R})$ в пределах от 3.08 ρ_Δ до 10 ρ_Δ. Узлы квазирешетки совпадают с наиболее высокими максимумами функции (2.14). Дополнительные, не принадлежащие квазирешетке, узлы отмечены векторами $\mathbf{S}_i$, явный вид которых обсуждается в тексте.

Рассмотрим теперь предложенный алгоритм построения пентагональной укладки Пенроуза с точки зрения традиционной многомерной кристаллографии. Заметим, что так как интересующие нас максимумы (4) индексируются целочисленными индексами N_{2n}^{j}, то векторы $\mathbf{S}_i$ (с точностью до малых отклонений $\Delta\mathbf{r}_j$) являются параллельными проекциями пятимерных трансляций. Все они симметрийно эквивалентны трансляции $\mathbf{Z}_1$ = <-1, -1, 0, 2, 0> и получаются из нее в результате циклической перестановки и инверсии ее компонент. Тогда, используя соотношение (2.22), приведенный выше энергетический алгоритм построения пентагональной укладки Пенроуза можно переформулировать следующим образом: *1) Решетка строится из узлов с одинаковой величиной* ξ_0. *2) Узел проектируется из пятимерного пространства, если его соседние узлы, транслируемые из него векторами* $\mathbf{Z}_i$ *и характеризуемые меньшим значением* $|\mathbf{r}_j^{\perp}|$, *отсутствуют.*

Данное пятимерное кристаллографическое определение алгоритма построения пентагональной укладки Пенроуза полностью эквивалентно обычному методу проекции [77] построения пятиугольной квазирешетки Пенроуза. Несложно проверить, что приведенный алгоритм отбора пятимерных узлов эквивалентен проверке, при которой перпендикулярные координаты узла $\mathbf{r}_j^{\perp}$ попадают вовнутрь проекционного окна в форме правильного десятиугольника, с расстоянием между противоположными сторонами равным длине перпендикулярной проекций вектора $\mathbf{Z}_1$. Также интересно отметить, что данная пентагональная укладка Пенроуза, построенная на максимумах волн плотности (2.14), является первой в ряду самоподобных квазирешеток с последовательно большими длинами ребер, которые также строятся на максимумах той же функции (2.14). Так, если изменить условие минимизации энергии (2.15) и выбрать длины векторов $\mathbf{S}_i$ в τ раз больше (тогда они будут параллельными проекциями пятимерных

трансляций, симметрийно эквивалентных трансляции <1, -1, -1, 1, 0>), то получится пентагональная укладка Пенроуза с длинами ребер так же в τ раз большими. Для каждой последующей квазирешетки в данном ряду отношение длины максимального отклонения $\Delta\mathbf{r}_j$ к ребру квазирешетки будет уменьшаться, и положения включаемых в решетку максимумов функции (2.14) будут все лучше и лучше совпадать с положениями соответствующих проекций узлов пятимерного пространства.

Кластерная модель, аналогичная кластерной модели Буркова, была предложена и для октагональной квазирешетки сплава MnSiAl [71], рассматриваемого в разделах 2.1 и 2.2. Однако кластеры в модели [71] в отличие от модели Буркова не являются симметричными и имеют гораздо более сложную структуру, чем структуры квадратной и ромбической ячеек, из которых они состоят, поэтому описание октагональной квазирешетки сплава MnSiAl вне кластерного подхода представляется нам более разумным.

Во всех рассмотренных случаях идеальные квазирешетки получаются путем минимизации свободной энергии с учетом запрета на одновременное размещение атомов в парах позиций, разделяемых определенными векторами $\mathbf{S}_i$. Таким образом, кристаллографическая концепция построения квазирешеток путем проектирования узлов многомерного пространства с использованием проекционного окна получает ранее неизвестное физическое обоснование. Те же самые квазикристаллические решетки можно получать в рамках теории кристаллизации Ландау путем минимизации соответствующей свободной энергии с учетом простейших ограничений на относительное расположение структурных единиц в квазикристаллической фазе.

В заключение отметим, что аналогичным образом в рамках теории кристаллизации Ландау можно описать образование структур многих квазикристаллов. В частности, путем минимизации свободной энергии, зависящей от одного неприводимого параметра порядка, можно получить

координаты узлов укладки Амман-Макея из сплюснутых и вытянутых ромбов [79] и додекагональной укладки, состоящей из квадратов, правильных треугольников и сплюснутых шестиугольников [80], с помощью которых описываются классические металлические квазикристаллы. В дополнение к классическим металлическим квазикристаллам [30,32], в последнее время прогресс в науке связанной с изучением мягких и биологических материй и метаматериалов открыл доступ к целому ряду новых квазипериодических систем. Среди них новые додекагональные квазикристаллы и их аппроксиманты в мицеллярных системах [81], различных полимерах [82-83], искусственные квазикристаллы на основе захваченных лазером частиц [84], и квазикристаллический порядок организации белков в двумерных вирусных оболочках [A1], о которых и пойдет речь в 3 разделе диссертации.

3 Хиральный квазикристаллический порядок и додекаэдрическая геометрия капсидов семейства паповавирусов

Понимание процессов организации вирусных оболочек (капсидов) и механизмов их самосборки не только помогает получить представление о взаимодействиях между белками, ответственных за способность вируса заражать здоровые клетки [85-87], но и разработать новые методы в области нанотехнологий [88-90]. Как и в неорганических наноструктурах, препятствия на этом пути связаны и с наноскопическими размерами капсидов, и с их необычной топологией и симметрией. В данной главе на примере семейства Паповавирусов, структуры капсидов которого невозможно описать ни с помощью рассмотренной ранее теории Каспара и Клуга [4] ни в рамках теории сферической кристаллизации [9]: I) показывается существование совершенно нового типа организации, приводящего к хиральному квазикристаллическому пентагональному порядку белковых молекул в капсиде со сферической топологией и додекаэдрической геометрией, II) обобщается классическая теория квазикристаллов, для того чтобы объяснить этот тип организации и показать, что нелинейные фазонные деформации приводят к хиральности, и III) устанавливается связь между хиральным порядком и неоднородным выпучиванием оболочки капсида, связанным со сферической топологией вируса. Основные результаты исследований описаны в [A1, A4, A5].

3.1 Локальный пентагональный порядок распределения белков в капсиде вируса бычьей папилломы

Хорошо известно, что инфицирование клетки-хозяина вирусом сильно зависит от расположения белков в капсиде [88-90], твердой оболочки вируса, состоящей из идентичных белков и сохраняющей геном вируса от внешних воздействий. Данное расположение является регулярным, симметричным и показывает высокую степень позиционного и ориентационного

упорядочения белковых единиц. Но несмотря на определенные сходства в организации структур капсидов и классических кристаллов, обобщение концепций физики твердого тела с учетом специфических свойств белков началось совсем недавно [9,91-92].

Почти все работы по данной тематике основаны на теории Каспара и Клуга, согласно которой структуры значительного числа вирусных капсидов интерпретируются на основе выкройки икосаэдра, треугольные грани которого заполняются периодическим гексагональным мотивом [4,93]. Гексагональный порядок белкового распределения (существенно для данного построения) явно используется при выводе различных, существующих в данный момент, биологических и физических моделей. Однако существует ряд исключительных семейств вирусов, которые показывают локальный пентагональный порядок распределения белков, а не гексагональный [94]. Один из таких вирусов из семейства Паповавирусов и показан на рис. 3.1. Капсид данного вирусов состоит из 360 белков. Белковые позиции охватывают 6 различных 60-кратных орбит поворотной группы икосаэдра, таким образом, формируя 6 различных белковых окружений, число которых нарушает классические правила отбора [4]. В то же время, пентагональный порядок прекрасно сочетается с глобальными пятикратными осями симметрии капсида, а топологические дефекты оказываются в 20 изолированных точках, совпадающими с осями 3 порядка. Данный факт приводит к тому, что, во-первых, для того чтобы понять особенности распределения белка в соответствующем капсиде, его нужно проанализировать с точки зрения геометрии додекаэдра, а не икосаэдра, и во-вторых, механические свойства и механизмы огранки отличаются от соответствующих свойств и механизмов в капсидах с гексагональным порядком.

На рис. 3.1 показана экспериментально полученная картина распределения белка в капсиде вируса бычьей папилломы [94].

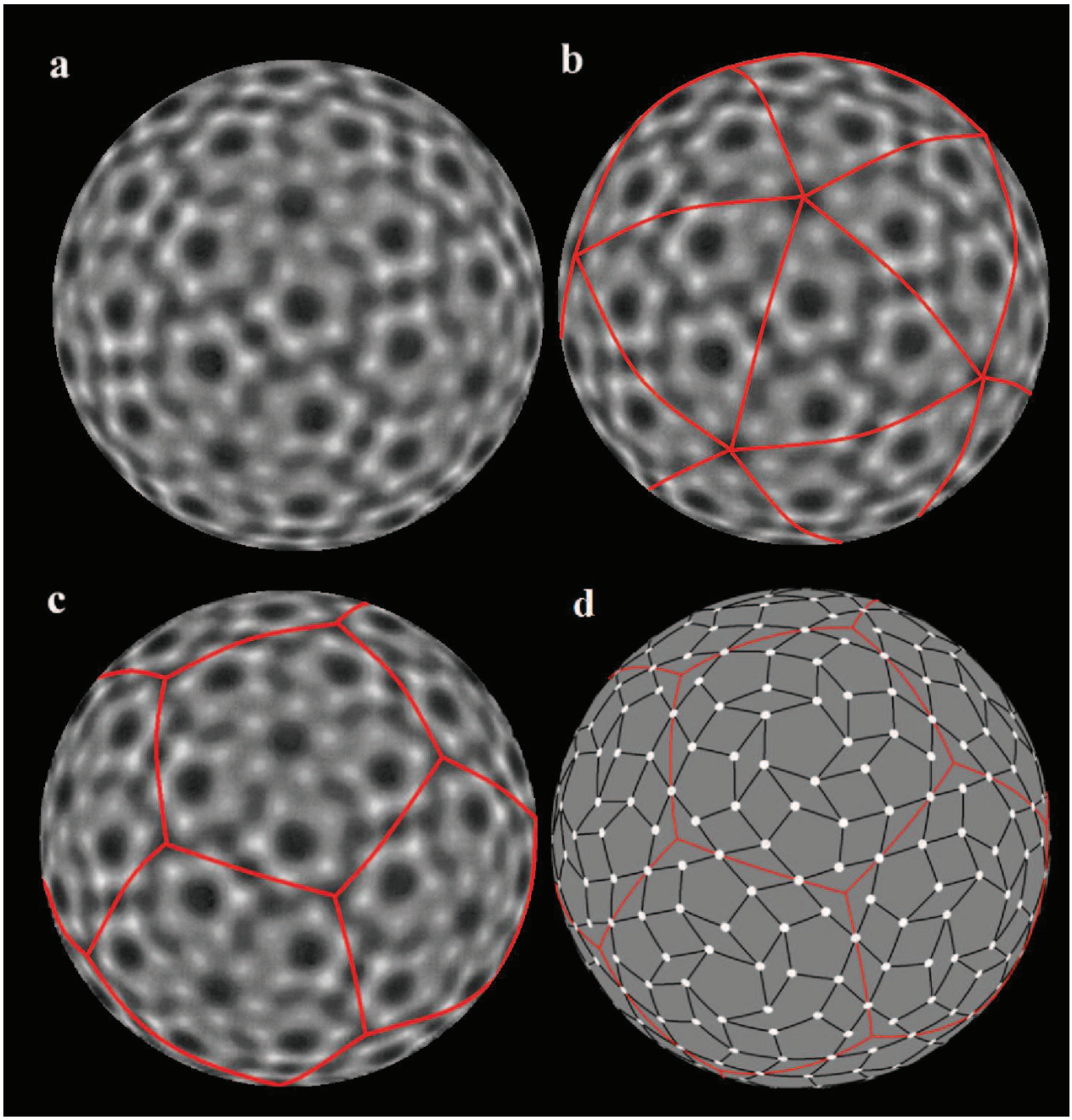


Рисунок 3.1 – Расположение белков в капсиде вируса бычьей папилломы. (a) Экспериментально полученная картина капсида данного вируса [94]. (b) Совмещение экспериментально полученной структуры вируса бычьей папилломы со сферическим икосаэдром. (c) Совмещение экспериментально полученной структуры вируса бычьей папилломы со сферическим додекаэдром. (d) Идеализированная квазирешетка, узлы которой совпадают с максимумами плотности белка.

Максимумы интенсивности (центры белых кругов на рис. 3.1) соответствуют расположениям центров протеинов. Очевидно, что структуру капсида вируса бычьей папилломы нельзя описать с помощью модели Каспара и Клуга, так как его треугольные грани не заполняются периодическим гексагональным мотивом (рис 3.1, b). Вместо этого мы делим сферу на 12 сферических пятиугольников (рис. 3.1, c). Вершины данных пятиугольников совпадают с вершинами додекаэдра, вписанного в сферу. На рис. 3.1, d центры белков расположены на поверхности сферы и соединены линиями приблизительно равной длины. После проектирования на поверхность додекаэдра белки совмещаются с узлами плоской укладки с локальной пентагональной симметрией. Грани данного додекаэдра однообразно декорированы равносторонними пятиугольниками, тонкими и толстыми ромбами. Дефекты пентагонального порядка образуют равносторонние треугольники с центрами расположенными в вершинах додекаэдра. Подобный анализ целого ряда Паповавирусов [95] дает те же геометрические результаты, подтверждая тем самым тот факт, что додекаэдрическая геометрия является общей особенностью для этого семейства вирусов. Такая интерпретация противоречит всем существующим подходам, включая подход, предложенный Тварок [96] и рассмотренный в разделе 1.5 данной диссертации [28]. Однако, додекаэдрическая геометрия распределения белка помогает связать необычную структуру капсида вируса бычьей папилломы с определенными понятиями физики твердого тела, а именно с классической теорией квазикристаллов [97].

На самом деле, можно сказать, что белки каждой пятиугольной грани додекаэдра формируют двумерную пентагональную квазирешетку. Соседние узлы такой квазирешетки трансформируются друг в друга по одной из пяти ориентационно-эквивалентных двумерных трансляций (края плитки), которые параллельны краям грани додекаэдра (см. рис. 3.2). Кроме того, во всех 12 пятиугольных гранях додекаэдра стороны каждой плитки (каждого

структурного элемента) параллельны двукратным осям глобальной икосаэдрической симметрии капсида. Таким образом, плоские квазирешетки граней додекаэдра составляют отдельные элементы трехмерной гранецентрированной икосаэдрической квазирешетки [97] с глобальной икосаэдрической симметрией, делающей эти элементы ориентационно-эквивалентными. Эта квазирешетка имеет ряд общих черт с классическими квазирешетками в металлических сплавах [30,32], совсем недавно обнаруженными квазирешетками в мицеллах [81] или полимерных системах [82-83], несмотря на то, что белки в вирусном капсиде формируют двумерные квазикристаллические структуры на поверхности с необычной сферической топологией.

Подчеркнем, однако, что «наноквазикристаллу» капсида рассматриваемого вируса характерны некоторые дополнительные поразительные особенности тесно связанные с симметрией отдельных белков. Плоская квазирешетка каждой грани додекаэдра имеет 2 уникальных свойства: a) как глобальные так и локальные оси симметрии вирусных квазирешеток не находятся в ее узлах; b) квазирешетка хиральна. Первое свойство весьма редко встречается в квазирешетках, но уже обсуждалось в литературе [97]. Таким образом, узлы не имеют какой-либо симметрии и могут быть заняты совершенно асимметричными белками. Последнее же свойство не имеет аналогов в квазикристаллических системах (не путать с ахиральными квазирешетками декорированными хиральными тайлами). Из-за этих 2 свойств белки (которые асимметричны и не имеют ни осей симметрии, ни зеркальных плоскостей) могут занимать непосредственно узлы квазирешетки (см. рис. 3.1), а не основные позиции в окрестности узлов как в случае капсидов с локальным гексагональным порядком [4].

3.2 Пентагональная укладка Пенроуза и структура капсида вируса бычьей папилломы

Из всех известных плоских пентагольных квазирешеток существует только одна (см. рис. 3.2, а), так называемая пентагональная квазирешетка Пенроуза [29,97], с организацией узлов близкой к распределению белков в каждой грани додекаэдра (см. рис. 3.1). Эта квазирешетка отличается от классической укладки Пенроуза, состоящей из двух типов ромбов. Ее оси симметрии не находятся в ее узлах. Таким образом, пентагональная укладка Пенроуза идеально подходит для декорирования асимметричными белками и удовлетворяет всем рассмотренным выше свойствам вирусного наноквазикристалла.

В рамках классической теории квазикристаллов узлы пентагональной квазирешетки можно получить путем проектирования целочисленных узлов $\{N_i^j\}$, i=0,1…4 пятимерного пространства E. Относительно действия группы C_{5v} пространство E распадается на три неприводимых подпространства. Два из них двумерны ($E^{\parallel}$ и $E^{\perp}$) и преобразуются (смотри (1), (2)) по двум разным векторным представлениям группы C_{5v}. Третье представление полносимметрично. Значение его базисных функций $\xi_0 = \sum_{i=0}^{4} N_i^j$. С точки зрения данного формализма координаты каждого узла пентагональной квазирешетки Пенроуза определяются как

$$\mathbf{r}^j = \sum_{i=0}^{4} N_i^j \mathbf{a}_i - \mathbf{u}, \tag{3.1}$$

где $\mathbf{a}_i$ - основные базисные трансляции, выбранные в следующей форме: $\mathbf{a}_i = (\cos(i2\pi/5), \sin(i2\pi/5))$, i=0,1,2,3,4. На рис. 3. 2 эти вектора показаны как 5 стрелок в центре каждого фрагмента рисунка.

Узел принадлежит решетки, если его координаты в перпендикулярном пространстве

$$\mathbf{r}_j^{\perp} = \sum_{i=0}^{4} N_i^j \, \mathbf{a}_i^{\perp} - \mathbf{v}, \tag{3.2}$$

(где $\mathbf{a}_i^{\perp}$ – двумерные базисные векторы, которые можно выбрать в следующей форме: $\mathbf{a}_i^{\perp} = (\cos(i6\pi/5), \sin(i6\pi/5))$, i=0,1,2,3,4) принадлежат атомной поверхности [77] в форме правильно десятиугольника. Расстояние между ее противолежащими гранями (определяющее и размер проекционного окна) в перпендикулярном пространстве равно проекции пятимерного вектора <1, -1, -1, 1, 0>.

Теперь перейдем к так называемой фазонной деформации **v**, фигурирующей в правой части уравнения (3.2), и к ее фундаментальной роли в формировании вирусного наноквазикристалла. Если данный вектор является нулевым, то укладка обладает глобальной осью пятого порядка (см. рис. 3.2). Укладки с величинами ξ_0, различающимися на 5, совпадают, что сильно ограничивает перебор вариантов. Если ξ_0 =3 (или ξ_0 =2) и **v**=0, то глобальная ось пятого порядка не проходит через узлы решетки, что делает ее пригодной для декорирования ассиметричными протеинами.

Связь между пентагональной укладкой Пенроуза и экспериментально наблюдаемым распределением белка показана на рис. 3.2, b и рис. 3.2, c, и может быть представлена как двухшаговое переключение нескольких позиций. Каждый шаг затрагивает только одну орбиту группы симметрии C_{5v} плоской квазирешетки. Такого рода переключения хорошо известны в классических квазикристаллах и обычно называются фазонными прыжками.

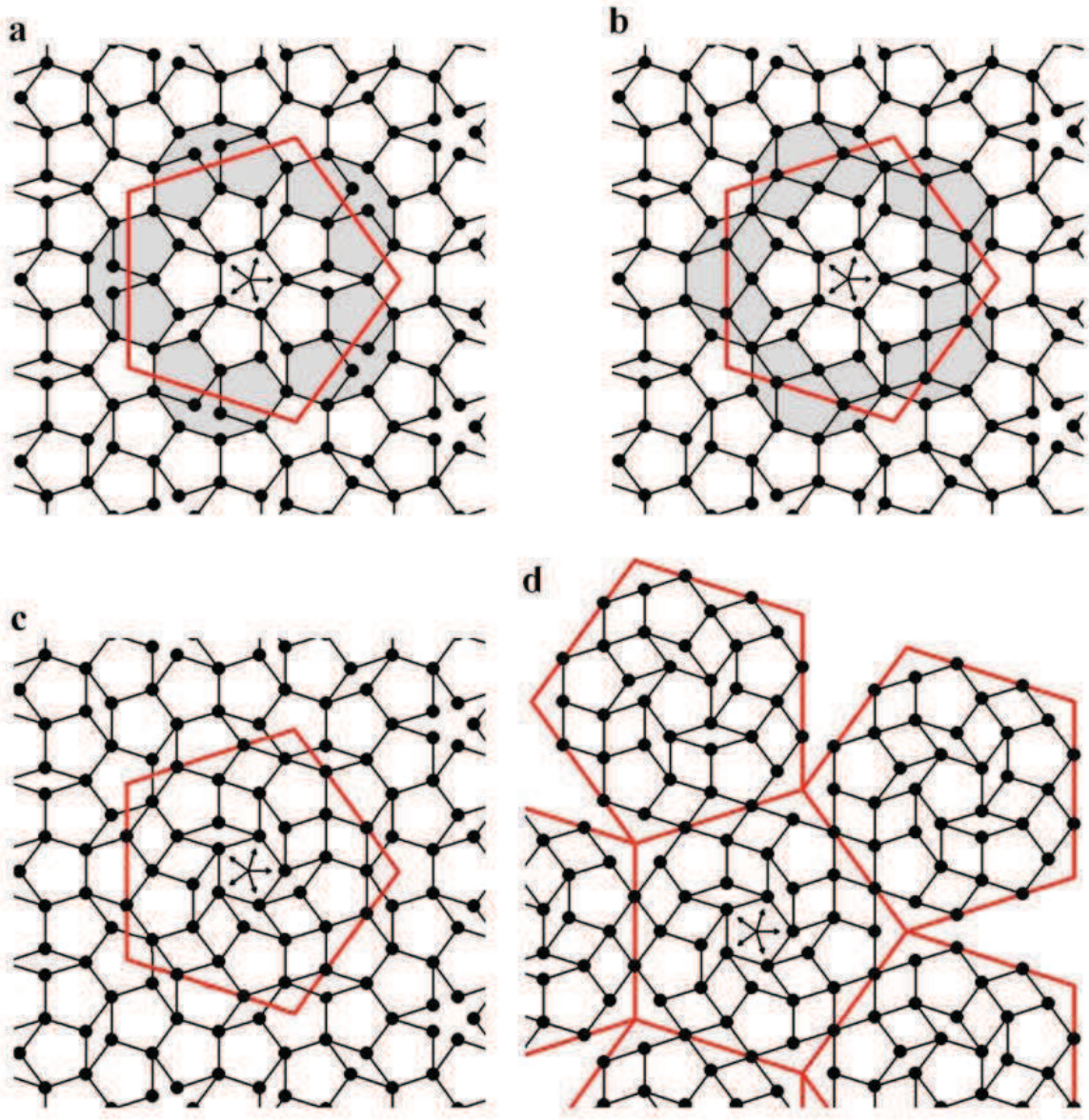


Рисунок 3.2 - Обычная пентагональная квазирешетка Пенроуза (a); квазирешетка после действия поля фазонных деформаций, ответственного за сопоставление пентагонального порядка в гранях додекаэдра (результирующие переключения позиций узлов показаны в заштрихованной зоне) (b); окончательная форма квазирешетки после действия поля фазонных деформаций (c); двумерная развертка додекаэдра, декорированная хиральной пентагональной квазирешеткой (показаны 6 из 12 граней развертки) (d). Протеины представлены черными кругами. Грани додекаэдра показаны большими красными пятиугольниками. Пять векторов в центре каждого из фрагментов рисунка соответствуют двумерным базисным трансляциям векторов $\mathbf{a}_i$.

Переключение позиций в пентагональной укладке вирусного квазикристаллического капсида возникают вследствие его необычной додекаэдрической геометрии. Во-первых, плоская пентагональная квазикристаллическая структура в каждой грани додекаэдра допускает возможность точного совмещения со смежными гранями на ребрах додекаэдра. Склеивание граней приводит к небольшой перестройке квазикристаллического порядка без нарушения симметрии квазирешетки. Во-вторых, в реальных вирусных капсидах локальная кривизна отлична от нуля, грани додекаэдра не плоские, что предполагает существование дополнительной деформации продольного изгиба, которая изменяет расстояние между узлами квазирешетки.

Однако, необычную белковую организацию в рассматриваемом вирусном наноквазикристалле можно понять, не выходя за рамки классической теории квазикристаллов. И хиральность квазирешетки и перестройка квазикристаллического порядка описывается в физике квазикристаллов с помощью низкоэнергетического нелинейного поля фазонных деформаций. Обычная фононная деформация **u**, возникающая в результате перестройки капсида, связана с фазонной деформацией **v** и играет важную роль в процессе формирования структуры вирусного наноквазикристалла.

3.3 Неоднородная фазонная деформация пентагональной укладки Пенроуза, необходимая для образования хирального порядка протеинов

Объяснив образование идеальной пентагональной укладки Пенроуза перейдем к исследованию механизма неоднородной фазонной деформации этой решетки. Если величины **v** и **u** изменяются однородно во всем объеме, то свободная энергия квазирешетки остается инвариантной. При этом решетка испытывает либо переключения узлов, соответствующие однородному фазонному сдвигу, либо смещение в пространстве как целое.

При неоднородном изменении данных величин укладка Пенроуза искажается, а ее свободная энергия получает соответствующую добавку. Неоднородное изменение величины **u** соответствует обычной упругой деформации, в то время как неоднородное изменение величины **v** называется фазонной деформацией. Плотность фонон-фазонной упругой энергия квазирешетки с хиральной симметрией C_5 выражается как инвариантная квадратичная функция пространственных производных двух полей **u** и **v**. Построить эту функцию удобнее всего в формально-комплексном виде. Под действием поворота на угол 2π/5 пара комплексно-сопряженных функций $U_1 = u_1 + iu_2$ и $U_2 = u_i - iu_2$ просто умножаются на коэффициенты $\exp(-2\pi i/5)$ и $\exp(2\pi i/5)$, соответственно. Аналогично ведут себя дифференциальные операторы $\Delta_1 = \partial_1 + i\partial_2$ и $\Delta_2 = \partial_i - i\partial_2$. Поле **v** преобразуется по другому неприводимому представлению, и под действием поворота на угол 2π/5 пара комплексно-сопряженных функций $V_1 = v_i + iv_2$ и $V_2 = v_i - iv_2$ умножается на коэффициенты $\exp(-6\pi i/5)$ и $\exp(6\pi i/5)$. Поэтому нетривиальные (отсутствующие в обычной двумерной сплошной среде) фазонные и фонон-фазонные квадратичные инварианты можно записать в следующем виде: $(\Delta_1 V_1)(\Delta_2 V_2)$; $(\Delta_1 V_2)(\Delta_2 V_1)$; $(\Delta_1 U_1)(\Delta_1 V_2) + (\Delta_2 U_2)(\Delta_2 V_1)$; $(\Delta_1 U_1)(\Delta_1 V_2) - (\Delta_2 U_2)(\Delta_2 V_1)$. Окончательно, после раскрытия скобок и некоторых переобозначений, плотность фонон-фазонной упругой энергии может быть записана в следующем виде

$$\begin{aligned} F = {} & \frac{1}{2}\lambda(\varepsilon_{ii})^2 + \mu\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij} + \frac{1}{2}K_1(\partial_i v_j)(\partial_i v_j) + K_2\big((\partial_1 v_1)(\partial_2 v_2) - (\partial_2 v_1)(\partial_1 v_2)\big) + \\ & + K_3\big[(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})(\partial_1 v_1 + \partial_2 v_2) + 2\varepsilon_{12}(\partial_1 v_2 - \partial_2 v_1)\big] + \\ & + K_4\big[2\varepsilon_{12}(\partial_1 v_1 + \partial_2 v_2) - (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})(\partial_1 v_2 - \partial_2 v_1)\big] \end{aligned}, \qquad (3.3)$$

где $\varepsilon_{ij} = (\partial_j u_i + \partial_i u_j)/2$. Хиральной симметрии C_{10} соответствует упругая энергия той же функциональной формы.

Впервые фонон-фазонная упругая энергия в форме (3.3) была получена в [67] как энергия, соответствующая нехиральной группе симметрии C_{10v}. Однако, член при K_4 не инвариантен относительно действия всей группы симметрии C_{10v}, но становится таковым только относительно ее хиральной подгруппы с симметрией C_5 или C_{10}. Таким образом, член при K_4 фактически является псевдоскаляром.

Неоднородная деформация в вирусном наноквазикристалле приводит к неоднородности полей **u** и **v**, связанной со слабой зависимостью от координат. Из предыдущего анализа в рамках геометрии додекаэдра следует, что искривление (раздутие, выпучивание) граней додекаэдра приводит к зависимости **u**(**r**), в то время как поле фазонных деформаций **v**(**r**) возникает в следствии склеивания соседних граней и хиральности квазикристаллического порядка в вирусном капсиде. Ниже мы выведим явные формы полей **u**(**r**) и **v**(**r**).

Для лучшего соответствия с белковым распределением пентагональные грани двумерной развертки додекаэдра должны содержать оси симметрии второго порядка в серединах каждой грани (см. рис. 3.2, d). Введение осей второго порядка приводит к простой нелинейной фазонной деформации $\mathbf{v}^0 = \mathbf{v}^0(\mathbf{r})$, сохраняющей симметрию недеформированной квазирешетки. Это приводит в свою очередь к коррелированному переключению десяти узлов расположенных ближе всего к границам грани додекаэдра (см. заштрихованные зоны на рис. 3.2, a и рис. 3.2, b). Однако стоит обратить внимание на то, что оси второго порядка, появляющиеся в развертке, связаны в пятимерном пространстве E с суперпозицией инверсии и трансляции по звезде <5, 5, -1, -2, -1>. Данная трансляция может быть определенна как сумма пятимерных координат двух позиций, лежащих на одной стороне любой из граней додекаэдра (см. рис. 3.2, b).

Применяя теорию групп, мы получаем функциональную форму поля фазонных деформаций $\mathbf{v}^0$ ответственного за соответствие граней додекаэдра.

На самом деле, $\mathbf{v}^0 = (v_x^0, v_y^0)$ и $\mathbf{r}$= (x, y) охватывают два различных представления группы симметрии C_{5v}, причем первое представление содержится в симметрическом квадрате второго. Кроме того, чтобы сохранить ось симметрии пятого порядка в каждой грани, поле $\mathbf{v}^0$ должно удовлетворять условию $\mathbf{v}^0(0)=\mathbf{0}$. Тогда явный вид поля фазонных деформаций ответственного за согласование можно записать так:

$$v_x^0 = \alpha(y^2-x^2);\ v_y^0 = 2\alpha xy \tag{3.4}$$

Параметр α константа (в простейшем случае) или произвольная функция расстояния $r=\sqrt{x^2+y^2}$ от центра грани додекаэдра. Уже в простейшем случае существует протяженная область значений параметра α, которая соответствует идеальной совместимости с пятиугольным порядком на ребрах додекаэдра рассматриваемого в настоящей работе.

Существование квазикристалла с фазонной деформацией такого типа может быть легко обосновано энергетически в рамках теории упругости квазикристаллов. Плотность гармонической упругой энергии пентагонального квазикристалла [67] содержит два инварианта, состоящих из первых производных произвольного поля фазонных деформаций $\mathbf{v}(\mathbf{r})$: $J_1=(\partial_1 v_1)^2+(\partial_2 v_1)^2+(\partial_1 v_2)^2+(\partial_2 v_2)^2$ и $J_2=(\partial_1 v_1)(\partial_2 v_2)+(\partial_2 v_1)(\partial_1 v_2)$. В каждой грани додекаэдра функционал упругой энергии:

$$F=\int_S \left(K_1 J_1(\mathbf{v})+K_2 J_2(\mathbf{v})\right)dS \tag{3.5}$$

минимизируется с граничными условиями, учитывающими склеивание граней додекаэдра. А именно, граничный интеграл (по контуру) скалярного произведения $(\mathbf{v}\mathbf{v}^0)$ должен быть равен интегралу по границе $(\mathbf{v}^0)^2$. Для простоты пятиугольная грань S заменяется на круг, содержащий те же самые узлы квазирешетки. Здесь K_1 и K_2 - фазонные упругие константы пентагонального квазикристалла. Это вариационная задача имеет точное решение, которое совпадает с полем фазонных деформаций (3.4),

полученным из теоретико-групповых соображений, без возникновения дополнительной радиальной зависимости.

Чтобы учесть оставшиеся особенности паповавирусного "наноквазикристалла", мы рассмотрим два других источника деформации в этой системе: хиральную фазонную деформацию и деформацию продольного изгиба, и покажем, что они зависят друг от друга в хиральной квазирешетке. В хиральном пентагональном квазикристалле плотность свободной упругой энергии должны содержать дополнительный член (по отношению к ахиральным квазикристаллам). Это псевдоскаляр группы симметрии C_{5v}, который становится инвариантом в хиральном квазикристалле с симметрией C_5. Эта ситуация хорошо известна, например, в теории хиральных жидких кристаллов [99,100], где дополнительный псевдоскалярный член (**n curl n**) линейный по первым производным по направлению **n** появляется в упругой свободной энергии Франка-Озеена холестерика. Тем не менее, в хиральном пентагональном квазикристалле нет чисто фазонных членов данного типа. В самом деле, симметрия C_5 запрещает существование инвариантных членов, состоящих только из первых производных поля **v**. Напротив, хиральная симметрия допускает существование линейного члена по отношению к первым производным как поля **u** так и поля **v:**

$$J_4 = (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})(\partial_2 v_1 - \partial_1 v_2) + 2\varepsilon_{12}(\partial_1 v_1 - \partial_2 v_2), \tag{3.6}$$

где ε_{ij} - компоненты обычного (фононного) тензора деформаций второго ранга. Этот член выражает неоднородную упругую связь фононной и фазонной подсистемы хирального квазикристалла. Подобная линейная индукция в рассматриваемом случае возможна исключительно через член при коэффициенте K_4. Из-за этой связи неоднородная деформация в результате ненулевой кривизны капсида тесно связана с хиральной фазонной деформацией в рассматриваемой системе. Вычисляя обычный тензор деформации для деформации продольного изгиба и минимизируя упругую

энергию наноквазикристалла, можно получить выражение для поля фазонных деформаций приводящего к хиральности. Для определенности предположим, что соответствующая деформация имеет приблизительно радиальный характер. Тогда, координаты **R** точки на сферическом сегменте радиуса R связаны с координатами ее проекции <*x,y,h*> на плоскую грань, находящуюся на расстоянии *h* от центра вдоль оси Z, как

$$\mathbf{R} = \frac{R}{\sqrt{x^2 + y^2 + h^2}} < x, y, h >, \tag{3.7}$$

Соответствующий тензор деформации тогда $\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\mathbf{M}_s - \mathbf{M}_p)$ [100], где

$$\mathbf{M}_s = \frac{R^2}{(x^2 + y^2 + h^2)^2} \begin{bmatrix} y^2 + h^2 & xy \\ xy & x^2 + h^2 \end{bmatrix} \tag{3.8}$$

метрический тензор сферического сегмента, а $\mathbf{M}_p$ - плоский метрический тензор (т.е. единичная матрица). Явная форма связывающего члена в плотности упругой энергии получается в результате подстановки тензора деформации в уравнение (3.6). Согласно экспериментальным данным [94] оболочка вируса бычьей папилломы имеет промежуточную форму между граненой и сферической, что предполагает слабую кривизну капсида. $R \gg R_{cap}$, где R_{cap} - радиус капсида, или, что эквивалентно $h \approx R$. Тогда, разлагая связывающий член (3.6) в ряд и сохраняя первые неисчезающие члены в <x,y>, получаем:

$$J_4 = \frac{(x^2 - y^2)(\partial_2 v_1 - \partial_1 v_2) + 2xy(\partial_1 v_1 - \partial_2 v_2)}{2R^2} \tag{3.9}$$

Упругая свободная энергия, которая учитывает все особенности хирального квазикристаллического порядка вирусного "наноквазикристалла", тогда выражается в виде:

$$F = \int_S \left(K_1 J_1(\mathbf{v}) + K_2 J_2(\mathbf{v}) + K_4 J_4(\mathbf{v})\right) dS \tag{3.10}$$

где K_4 - упругая константа хиральной фазон-фононной связи.

Энергия (3.10) минимизируется с граничными условиями, возникающими при склеивании сторон додекаэдра, идентичными тем, которые описаны выше для энергии (3.5). Данное граничное условие, включающее компоненту (3.4) фазонного поля, состоит в следующем: интеграл по границе $y^2+x^2=r_0^2$ скалярного произведения $(\mathbf{v}\mathbf{v}^1)$ должен быть равен интегралу по границе $(\mathbf{v}^1)^2$, где $\mathbf{v}$ - поле, минимизирующее при данном граничном условии энергию (3.10). Даже в этом сложном случае вариационная задача имеет точное решение:

$$v_1^0=\alpha(y^2-x^2)+\beta(y^3/3-x^2 y); \quad v_2^0=2\alpha xy+\beta(x^3/3-x y^2) \tag{3.11}$$

Уравнения (3.11) выражают полное поле фазонных деформаций в вирусном "наноквазикристалле". Хиральная компонента поля (3.11) зависит от параметра β. Значение β определяется, в свою очередь, значением упругих констант K_1, K_2 и K_3, и радиусом R:

$$\beta = \frac{K_3}{6R^2(2K_1+K_2)}. \tag{3.12}$$

Соответствующая минимальная энергия одной грани додекаэдра записывается тогда так:

$$F_0 = \frac{r_0^4\pi(96R^4\alpha^2K_1^2-24R^4\alpha^2K_2^2-r_0^2K_3^2)}{12R^4(2K_1+K_2)}, \tag{3.13}$$

где r_0 - эффективный радиус грани.

Прямая подстановка поля фазонных деформаций (3.11) в уравнение (3.1) для перпендикулярных координат дает (вместе с уравнением (3.2)) явный метод для расчета позиций белка. В протяженной области значений α и β, рассчитанная структура идеально соответствует экспериментальному распределению плотности белка в капсиде вируса бычьей папилломы (см. рис. 3.2). Например, для $\alpha\approx0.03$ значение хиральной компоненты поля β = 0.0015…0.012, а для $\alpha\approx0{,}024$ $\beta\approx0.009$.

Итак, нам удалось показать, что белки рассматриваемого капсида (и других вирусов семейства Паповавирусов) самостоятельно собираются в уникальную (единственную в своем роде) хиральную квазикристаллическую структуру, с хиральным пентагональным порядком граней и глобальной додекаэдрической геометрией капсида. Соответствующая развертка додекаэдра является хиральной пентагональной квазирешеткой, в узлах которой расположены асимметричные белки. Разработанная концепция нелинейных фазонных деформаций в рамках классической теории упругости квазикристаллов позволяет рассчитать расположение белков в капсидах семейства Паповавирусов, которое не может быть получено ни в рамках геометрической модели Каспара и Клуга ни в рамках сферической кристаллизации, позволяющей описывать структуры капсидов малых вирусов с икосаэдрической симметрией [9]. Тем не менее, можно утверждать, что подходы [A1] и [9] не являются принципиально различными, что и будет показано в следующем разделе диссертации.

4 Тайлинговый подход, додекагональная геометрия и структуры некоторых сферических вирусных капсидов

Как уже отмечалось в разделе 1.4 диссертации, сферическая форма малых вирусов наряду с возможностью рассмотрения формирования вирусных капсидов как процесса кристаллизации приводит к тому, что самосборку капсида можно описать, используя обобщение теории кристаллизации Ландау [9]. Полученная в результате такого подхода теория одинаково хорошо описывает как структуры, удовлетворяющие геометрической модели Каспара и Клуга, так и противоречащие ей, учитывая при этом изменения симметрии, вызванное асимметрией белков. Однако, несмотря на все преимущества теория применима только в случае малых икосаэдрических вирусов со сферической топологией. Капсиды семейства Паповавирусов имеют уже промежуточную форму между сферической и ярко выраженной граненной и описываются в рамках классической теории упругости квазикристаллов. Однако построение соответствующих идеализированных сферических тайлингов, основанное на принципе квазиэквивалентности, и предложенная нами концепция формирования квазирешеток в рамках теории кристаллизации Ландау позволяет развить модель формирования вирусов семейства Паповавирусов для случая малых вирусов со сферической топологией и получить обобщенную теорию, позволяющую описывать самосборку капсидов наибольшего числа вирусов. Полученные результаты изложены в работах [A6-A12].

4.1 Капсид вируса бычьей папилломы и принцип квазиэквивалентности Каспара и Клуга

Геометрическая модель Каспара и Клуга гарантирует квазиэквивалентность протеинов в капсиде, и как следствие, сильно минимизирует количество конформаций, необходимых белковой молекуле для образования связей с соседями. В то же время добиться

квазиэквивалентности протеинов можно на основе и совершенно других геометрических принципов, а именно на основе предлагаемого тайлиногового подхода. В его простейшем варианте можно предположить, что белковые молекулы находятся в вершинах тайлов с одинаковыми ребрами. Тогда очевидно, что такое разбиение сферы тайлами, при котором число их типов минимально, также минимизирует количество конформаций, необходимых одинаковым белковым молекулам для образования связей с соседями. Подобная организация капсида может оказаться единственно возможной в том случая, когда количество протеинов в капсиде делают его несовместимым с геометрической моделью Каспара и Клуга.

Впервые мысль о разбиении сферы на тайлы для описания структур сферических вирусных капсидов прозвучала в работах [28,96]. Видимо эти работы были мотивированы довольно очевидными соображениями о близости структуры капсида вируса бычьей папилломы, устроенного из 72 пентамеров, с обычными плоскими квазикристаллическими тайлингами. Хотя мысль о разбиении сферы на одинаковые тайлы и была высказана, но данная идея осталась практически не развитой. В модели Тварок протеины располагались не в вершинах тайлов, а произвольным образом на их поверхности. Более того, тайлы, на которые фактически было произведено разбиение поверхности сферы для случая капсида вируса бычьей папилломы были лишь приблизительно одинаковыми, что можно доказать простейшим геометрическим анализом.

В третьем разделе диссертации рассмотрена альтернативная модель структуры капсида вируса бычьей папилломы, которая интерпретируется в рамках впервые предложенной додекаэдрической развертки капсида. Только такой тип развертки может быть, в принципе, совместим с пентагональным квазикристаллическим порядком. В предложенной модели каждая из граней развертки капсида декорирована хиральным образом перестроенной пентагональной квазирешеткой Пенроуза. Протеины располагаются в

вершинах тайлинга, состоящего из трех типов тайлов - пятиугольников, узких и широких ромбов. Минимальный набор тайлов, представленных в структуре, очевидно, делает ее совместимой с принципом квазиэквивалентности, а ее практической реализации в природе способствует тот факт, что организовать укладку из 360 протеинов в рамках геометрической модели Каспара и Клуга просто невозможно. Для квазикристаллических капсидов, содержащих более 360 белков, на многогранной поверхности капсида обязательно появятся звезды и усеченные звезды, составляющие бесконечную пентагональную укладку наряду с пятиугольниками и ромбами, тем самым снижая степень квазиэквивалентности. В самосборке соответствующих квазикристаллических капсидов должно участвовать гораздо большее количество белковых конформаций. Этот факт делает самосборку больших квазикристаллических капсидов довольно сложной.

Структура капсида, представленного в 3 разделе диссертации (см. рис. 3.1, d и рис. 3.2, d) соответствует структуре, состоящей из 72 пентамеров, с минимумом упругой квазикристаллической энергии с граничными условиями, установленными геометрией додекаэдра. Тем не менее, простой (но строгий) геометрический анализ показывает, что существуют три других "мутантных" капсида, состоящих из 72 пентамеров, которые не могут быть получены в результате минимизации свободной энергии квазикристалла, так же как и капсид вируса бычьей папилломы (рис 4.1). Белки на рис. 4.1 представлены кругами, грани додекаэдра - большими красными пятиугольниками. Пять стрелок в центре каждого фрагмента соответствуют двумерным базисным трансляциям векторов квазирешетки. Оси второго порядка развертки, переводящие грани додекаэдр друг в друга, соответствуют в пятимерном пространству E суперпозиции инверсий и пятимерных трансляций.

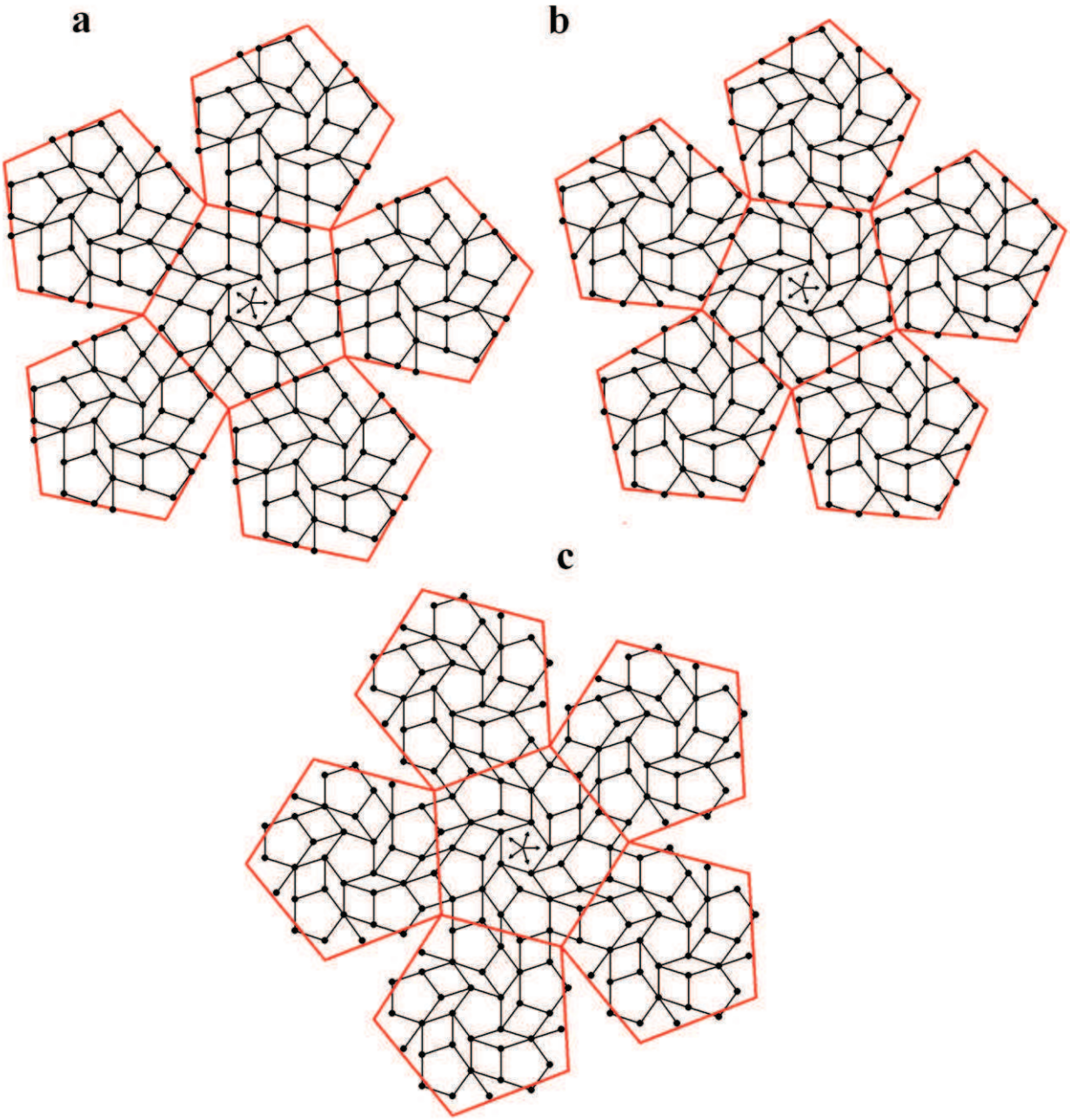


Рисунок 4.1 "Мутантные" капсиды, несоответствующие минимуму свободной энергии: три дополнительно возможные додекаэдрические развертки капсида с пентагональной квазикристаллической организацией, состоящие из 360 белков (показаны 6 из 12 граней развертки). Для структур, представленных на рисунке, порождающие их трансляции задаются циклической перестановкой компонент следующих векторов: <2, -1 ,-3 ,2 ,6> (a); <3, -1 ,-3 ,2 ,5> (b); <4, 5, 0, -3, 0> (c).

В основу геометрического анализа, из которого получены мутантные структуры капсидов, положены следующие принципы:

1) Любой белок капсида принадлежит только лишь одному из пентамеров (нет белков, которые бы не принадлежат ни к одному из пентамеров, и нет белков, который принадлежали бы более чем к одному пентамеру);

2) Везде на поверхности капсида, за исключением вершин додекаэдра, пентамеры сопряжены тонкими и толстыми ромбами с острыми углами $\pi/5$ и $2\pi/5$, соответственно.

Данные принципы согласуются с геометрической моделью квазикристаллической организации пятиугольных граней капсида, рассмотренной в 3 разделе диссертации. Три полученные "мутантные" структуры мало отличаться от структур минимизирующих свободную энергию (3.8) и показанных на рис. 3.1, d и рис. 3.2, d. Разница заключается только в организации этих капсидов в районе ребер додекаэдра. С другой стороны, как будет показано далее, рассматриваемую квазикристаллическую (тайловую) структуру можно увидеть и в хорошо известных капсидах вирусов, состоящих из меньшего числа протеинов.

4.2 Тайлинговый подход для капсидов некоторых сферических вирусов

Заметим, что разбиение поверхности сферы несколькими типами одинаковых структурных элементов квазирешетки или же тайлов – крайне сложная математическая задача, если решать ее в общем виде. Однако существует два факта, которые сильно упрощают построение наиболее простых разбиений, содержащих ограниченное число тайлов. Во-первых, рассматриваются только симметричные сферические тайлинги с икосаэдрической симметрией I, соответствующей всем поворотам группы симметрии икосаэдра. Во-вторых, приближенные положения вершин

конструируемых тайлингов фактически известны – это положения центров масс белковых молекул. Вследствие своей асимметрии, белковые молекулы не могут лежать на симметричных направлениях группы *I,* поэтому каждый тайлинг можно характеризовать определенным целым *N.* При этом тайлинг будет содержать 60T узлов.

Так как вершины рассматриваемых тайлингов находятся на сфере, то тайлинг с определенным T задается всего 2T алгебраическими уравнениями. В качестве первого приближения для решения этих уравнений удобно использовать примерно известные положения центров масс белковых молекул. Если уравнения удается решить, а получаемые координаты вершин тайлинга лишь немного отличаются от первоначально заданных – значит искомый тайлинг существует.

Далее проводится построение первых шести простейших сферических тайлингов (T = 1, 2, 3, 3, 4, 6) с икосаэдрической симметрией *I*, соответствующих хорошо известным структурам вирусных капсидов [91] (рис. 4.2, крайняя левая колонка). Первый, четвертый и пятый приведенный капсид удовлетворяют геометрической модели Каспара и Клуга, а второй, третий и шестой – нет, так как имеют совершенно отличную структурную организацию. В центральной колонке (первые) пять строк мы привели примерно определенные нами центры тяжести белковых молекул. В шестой строке кружки прямо соответствуют максимумам экспериментальной функции плотности [94] распределения протеинов, и их координаты можно взять в качестве приближенного решения рассматриваемых уравнений. В крайне правой панели приведены идеализированные тайлинги, на особенностях построения каждого из них мы остановимся ниже подробнее и кратко охарактеризуем те уравнения, которые нужно задать для его построения.

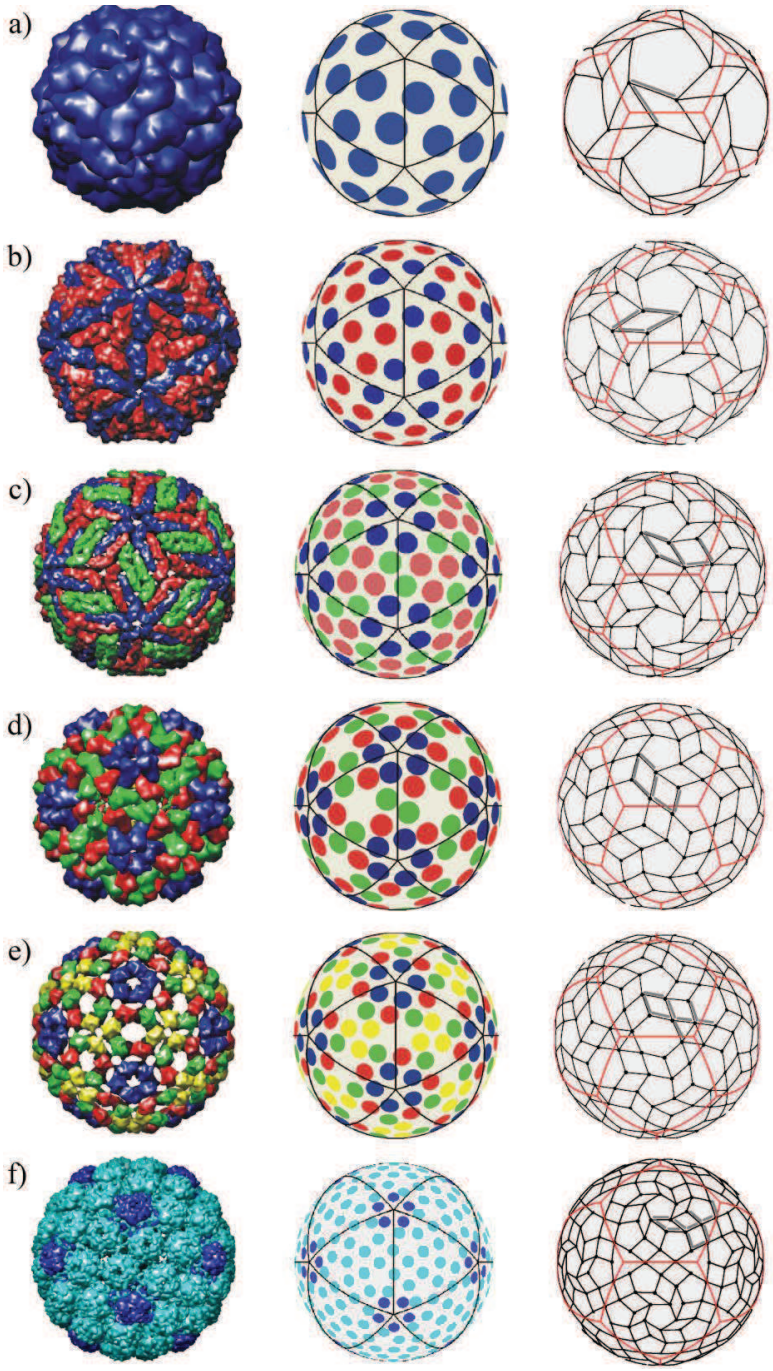


Рисунок 4.2 - Структуры капидов малых вирусов и регулярные сферические тайлинги с икосаэдрической симметрией *I. Показаны* капсиды сателитного вируса табачной мозаики T=1 (a), L-A вируса с T=2 (b), вируса лихорадки T=3 (c), cowpea chlorotic T=3 (d), sindbis virus T=4 (e), вируса бычьей папилломы T=6 (f). Тайлинги построены таким образом, что их ребра, показанные сферическими отрезками, имеют одинаковую длину. Один набор симметрийно-неэквивалентых ребер на каждом рисунке выделен более жирными сферическими отрезками.

Чтобы определить первый тайлинг, нужно положить симметрийно-неэквивалентные стороны узкого ромба равными, и задать угол между ними. Наиболее похож на экспериментальную структуру тайлинг, в котором этот угол равен типичному ‘квазикристаллическому’ значению $\pi/5$. Следующий тайлинг с T=*2* задается четырьмя уравнениями, смысл которых состоит в равенстве всех четырех симметрийно - неэквивалентные сторон узкого ромба и требовании, чтобы его острый угол был опять равен $\pi/5$. Третий (не Каспар-Клуговский) тайлинг с T=*3* задается шестью уравнениями, смысл которых заключается в равенстве шести симметрийно - неэквивалентных ребер тайлинга и требовании, чтобы острый угол узкого ромба был опять равен $\pi/5$. Четвертый (Каспар-Клуговский) тайлинг с T=*3* задается шестью уравнениями, соответствующими равенству шести симметрийно-неэквивалентных ребер тайлинга и требованию, чтобы два симметрийно - неэквивалентных сферических углы при вершине шестиугольника были одинаковы. При этих условиях шестиугольник вокруг оси третьего порядка становится правильным. Пятый (Каспар-Клуговский) тайлинг с T=*4* характеризуется восемью уравнениями, смысл которых заключается в равенстве длин восьми симметрийно - неэквивалентных ребер тайлинга (семь уравнений). Однако, сделать шестиугольник с центров на оси второго порядка правильным невозможно, не хватает независимых степеней свободы. В качестве последнего уравнения при построении данного тайлинга выступает уравнение, задаваемое равенством пары сферических углов внутри шестиугольника друг другу. В рамках той же тайлинговой идеологии можно описать и структуру капсида вируса бычьей папилломы. Множество 12 уравнений, описывающих положения позиций, разбивается на две группы. Первая группа, состоящая из 10 уравнений, определяется равенством друг другу 11 симметрийно-неэквивалентных ребер тайлинга. Вторая группа - равенством трех разных сферических углов внутри одного из пентамеров, не лежащего на глобальной оси пятого порядка.

Серия сферических тайлингов, полученная выше исключительно из геометрических соображений, основанных на принципе квазиэквивалентности, может быть выведена другим, гораздо более физическим способом. Заметим, что все построенные тайлинги состоят из определенного набора структурных элементов: пятиугольников, узких и широких ромбов. Нарушающие мотив тайлы другой формы (условно назовем их дефектами) всегда лежат вокруг осей третьего порядка. А вблизи оси пятого порядка организация тайлов на всех шести картинках однотипна – пятиугольник, окруженный ромбами, расположенными хиральным образом, сохраняющим ось пятого порядка. Данный анализ наводит на мысль, что подобно структуре вируса бычьей папилломы, первые пять тайлингов также можно получить на основе развертки додекаэдра, декорируемой хиральным образом перестроенной пентагональной укладки Пенроуза, теория самосборки которой в рамках теории кристаллизации Ландау была рассмотрена во второй главе диссертации.

Согласно данной теории для построения идеальной укладки Пенроуза нужно было вводить дополнительные правила отбора узлов, которые можно либо сформулировать в рамках условной минимизации свободной энергии, либо в рамках эквивалентной концепции проекционного окна, согласно которой узел принадлежит решетке, если его перпендикулярные координаты попадают внутрь проекционного окна. Однако, для применения теории кристаллизации к вирусным капсидам, дополнительные правила отбора узлов не очень существенны из-за ограниченного размера грани капсида. Так происходит потому, что все лишние узлы, присутствующие на рисунке 4.3 b находятся вне грани додекаэдра даже наибольшего из рассматриваемых в работе капсидов (см. рис. 4.2).

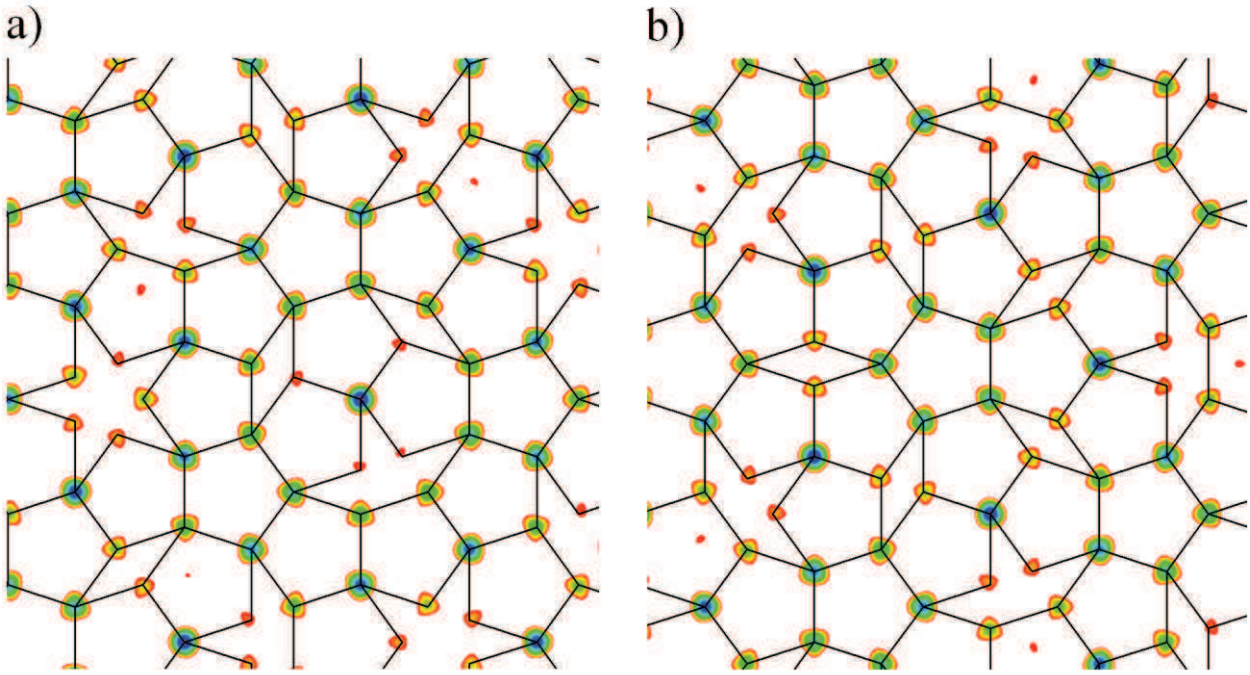


Рисунок 4.3 - Наложение идеальной пентагональная укладка Пенроуза на структуру, позиции которой совпадают с наиболее интенсивными максимумами функции плотности $\delta\rho(\mathbf{r})$. Изменение цветов от красного до фиолетового соответствует росту функции. Показана структура с **v**=(-0.2; 1), ξ_0=3 в области $\delta\rho(\mathbf{r})$> 3.08 ρ_Δ (a) и структура с **v**=0, ξ_0=3 и $\delta\rho(\mathbf{r})$> 3.08 ρ_Δ, соответствующая случаю с осью пятого порядка в центре укладки (b).

Если в предложенной во втором главе диссертации теории ξ_0 <>0 и однородный фазонный сдвиг **v**=0, то глобальная ось пятого порядка не проходит через узлы решетки, что делает ее пригодной для декорирования ассиметричными протеинами. При этом протеины в развиваемом подходе занимают непосредственно узлы квазирешетки, а не позиции общего положения в окрестности узлов, как в случае капсидов с локальным гексагональным порядком. Именно этот последний случай изображен на рис. 4.3, b. На рис. 4.3, a показан случай общего положения.

4.3 Хиральный пентагональный порядок организации протеинов в капсидах некоторых малых вирусов.

Теперь перейдем к исследованию механизма неоднородной фазонной деформации идеальной пентагональной квазирешетки, в рамках которой удалось объяснить хиральный порядок протеинов в капсиде вируса бычьей папилломы [A1]. Как и прежде, мы предполагаем, что хиральность расположения узлов квазирешетки индуцируется нелинейной деформацией граней капсида, возникающей при их выпучивании. Тогда, для простоты полагая окончательную форму капсида сферической, а поле смещений – радиальным, можно вычислить тензор деформации соответствующего выпучивания. Затем, минимизируя упругую энергию квазикристалла относительно фазонных переменных, можно получить выражение для фазонного поля, приводящего к хиральности.

Предположение о радиальном выпучивании позволяет связать координаты радиус-вектора **R**, лежащего на сферическом сегменте радиуса **R** с координатами его проекции R'=<*x,y,h*> на плоскую грань, находящуюся на расстоянии *h* от центра капсида. Выбирая, для определенности, грань капсида, перпендикулярную направлению Z получаем:

$$\mathbf{R} = \frac{R}{\sqrt{x^2 + y^2 + h^2}} < x, y, h >, \tag{4.1}$$

Соответствующий тензор деформации тогда $\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\mathbf{M}_s - \mathbf{M}_p)$ [100], где

$$\mathbf{M}_s = \frac{R^2}{(x^2 + y^2 + h^2)^2} \begin{bmatrix} y^2 + h^2 & xy \\ xy & x^2 + h^2 \end{bmatrix} \tag{4.2}$$

метрический тензор сферического сегмента, а M_p - метрический тензор, соответствующий плоскости (т.е. единичная матрица). Явная форма члена в плотности упругой энергии, выражающего связь фононной и фазонной

подсистемы хирального квазикристалла, получается в результате подстановки тензора деформации $\boldsymbol{\varepsilon}$ в член при коэффициенте K_4 выражения (3.3). Предполагая, что кривизна является слабой (или h≈R) и, разлагая тензор $\boldsymbol{\varepsilon}$ в ряд с точностью до первых неисчезающих членов по x и y, получаем коэффициент при K_4 в следующем виде:

$$J_4 = \frac{2xy\left(\partial_x v_x + \partial_y v_y\right) + \left(x^2 - y^2\right)\left(\partial_y v_x - \partial_x v_y\right)}{2R^2} \tag{4.3}$$

В данном рассмотрении мы ограничимся минимальной упругой фонон-фазонной энергией, приводящей к хиральному квазикристаллическому порядку. Два чисто фононных члена энергии (3.3) учитывать бессмысленно, так как тензор деформации в рассматриваемом приближении считается заранее заданным. Нехиральный фонон-фазонный член исключается для упрощения задачи, так как он индуцирует нехиральное фазонное поле и к хиральному квазикристаллическому порядку привести не может. Окончательно исследуемая энергия помимо члена, пропорционального (4.3), зависит еще от двух слагаемых

$$F = \int_S \left(\frac{1}{2} K_1 J_1(\mathbf{v}) + K_2 J_2(\mathbf{v}) + K_4 J_4(\mathbf{v}) \right) dS \tag{4.4}$$

где $J_1 = \left(\partial_x v_x\right)^2 + \left(\partial_y v_x\right)^2 + \left(\partial_x v_y\right)^2 + \left(\partial_y v_y\right)^2$ и $J_2 = (\partial_x v_x)(\partial_y v_y) - (\partial_y v_x)(\partial_x v_y)$. Варьируя энергию (4.4) получаем вид искомого поля:

$$v_1^0 = \beta\,(y^3/3 - x^2 y); \quad v_2^0 = \beta\,(x^3/3 - xy^2), \tag{4.5}$$

где параметр β - введенный нами коэффициент хиральности. Значение β определяется путем минимизации (4.4) после подстановки в энергию поля (4.5):

$$\beta = \frac{K_3}{2R^2(K_1 + K_2)}. \tag{4.6}$$

Соответствующая минимуму свободная энергия тогда может быть записана в следующем виде:

$$F_0 = -\frac{\pi\ r_0^6 K_3^2}{12R^4(K_1 + K_2)}, \tag{4.7}$$

где r_0- эффективный радиус грани капсида.

Фазонные поля, приводящие к хиральной квазикристаллической симметрии, сохраняющей поворотную ось старшего порядка, можно также получить с помощью теории групп. Для этого вместо компонент радиус-вектора x и y удобно ввести их линейные комплексно-сопряженные комбинации $r_1 = x - Iy$ и $r_2 = x + Iy$, преобразующиеся по тому же представлению, что и введенные выше дифференциальные операторы $\Delta_1 = \partial_1 + i\partial_2$ и $\Delta_2 = \partial_i - i\partial_2$. Чтобы получить искомые зависимости **v**(r), приводящие к образованию хиральных структур, достаточно построить формально комплексные псевдоскаляры из величин **v** и **r**, линейные по **v**. Два таких первых псевдоскаляра приведены ниже:

$$S_1 = (v_1 - Iv_2)(x - Ix)^2 - (v_1 + Iv_2)(x + Iy)^2 \tag{4.8}$$

$$S_2 = (v_1 - Iv_2)(x + Iy)^3 - (v_1 + Iv_2)(x - Iy)^3 \tag{4.9}$$

Поле (4.5) получается простым дифференцированием псевдоскаляра S_2 (4.9) по компонентам **v**. Дифференцирование остальных псевдоскаляров даст фазонные поля, сохраняющие осевую симметрию, но не минимизирующие энергию (4.4) .

При проведенном в предыдущей главе рассмотрении структуры капсида вируса бычьей папилломы, было показано, что она не может быть получена за счет включения исключительно поля (4.5). Для построения структуры капсида вируса бычьей папилломы энергия квазирешетки должна минимизироваться с дополнительным граничным условием. Данное

граничное условие благоприятствует склейке смежных граней и служит для включения в поле фазонных деформаций простейшей полносимметричной компоненты. Найти явный вид такой компоненты несложно, записав простейший по форме скаляр величин **v** и **r** линейный по **v**:

$$S_1 = (v_1 - Iv_2)(x - Ix)^2 + (v_1 + Iv_2)(x + Iy)^2 \qquad (4.10)$$

Дифференцирование (4.10) по v_1 и v_2 задает форму искомого поля

$$v_x^1 = \alpha(y^2 - x^2); \quad v_y^1 = 2\alpha xy, \qquad (4.11)$$

где коэффициент α определяет амплитуду данного ахирального поля. Заметим, что поле (4.11) возникает исключительно из-за склеивания смежных граней и не может быть получено за счет учета ахирального фонон-фазонного инварианта, исключенного из энергии (4.4).

Граничное условие, включающее компоненту (4.11) фазонного поля, состоит в следующем: граничный интеграл по контуру $y^2+x^2= r_0^2$ скалярного произведения $(\mathbf{v}\mathbf{v}^0)$ должен быть равен интегралу по границе $(\mathbf{v}^0)^2$, где $\mathbf{v}^0$ - поле минимизирующее при данном граничном условии энергию (4.4). Даже в этом сложном случае вариационная задача имеет точное решение:

$$v_1 = \alpha(y^2 - x^2) + \beta(y^3/3 - x^2 y); \quad v_2 = 2\alpha xy + \beta(x^3/3 - xy^2) \qquad (4.12)$$

Выражение (4.12) представляет собой общее поле фазонных деформаций в вирусном «наноквазикристалле». Величина параметра β (4.6) при включении граничных условий не меняется, а величина свободной энергии, соответствующая условному минимуму F_0 (4.7), становится больше на величину $\Delta F_0 = 2(K_1 - K_2)\alpha^2 \pi\, r_0^4$.

Учитывая полученное поле фазонных деформаций при построении квазирешетки методом, описанным во второй главе диссертации, получаем явный метод для расчета позиций хиральной квазирешетки (см. рис. 4.4).

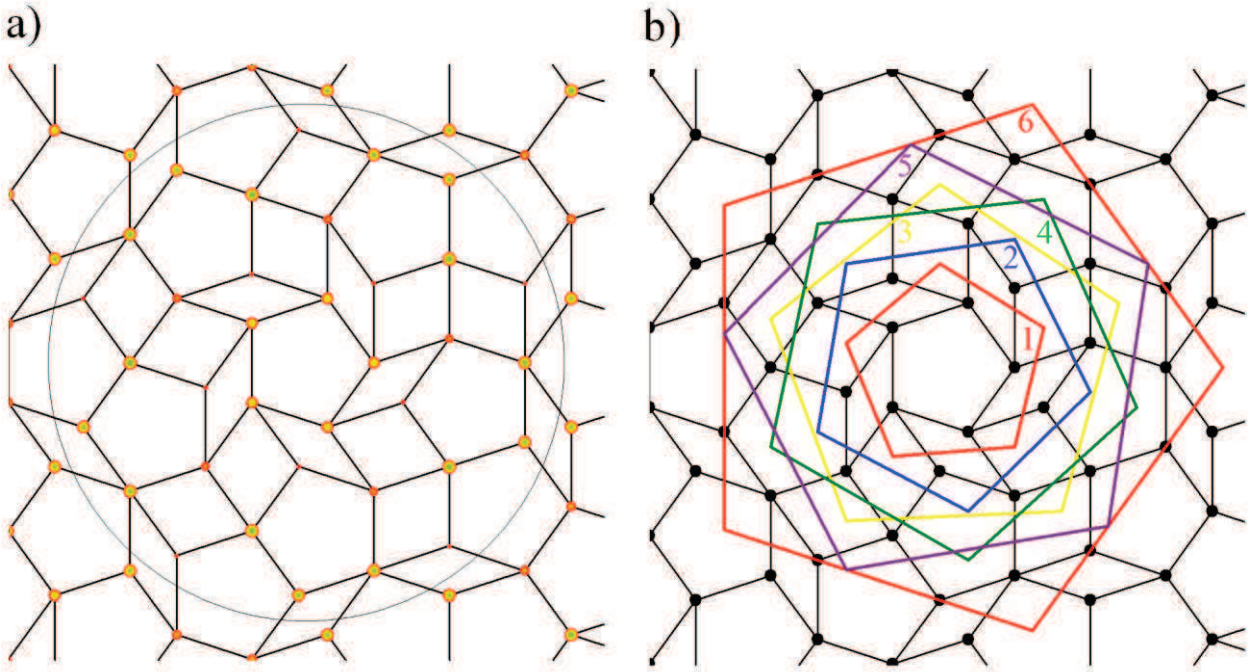


Рисунок 4.4 - Хиральная пентагональная укладка, соответствующая внутренней структуре граней додекаэдров капсидов, показанных на рис. 5. a) Пентагональная укладка Пенроуза и функция плотности в области $\delta\rho(\mathbf{r})>3.5\rho_{\Delta}$ после действия поля фазонных деформаций (4.12), β=0.009; α=0.024; $\xi=3$. Коэффициенты α и β, при которых тайлинг внутри показанного круга с радиусом r_0 совпадает с нарисованным, лежат в довольно ограниченной области значений, совпадающей с полученной для капсида вируса бычьей папилломы. В качестве узлов тайлинга взяты максимумы $\delta\rho(\mathbf{r})$. b) Пятиугольные грани додекаэдрических разверток капсидов показаны большими пятиугольниками разных цветов. Обозначение пятиугольников 1 – 6 соответствует капсидам вирусов, обозначенных (a) – (f) на рис. 5.

Все структуры капсидов, показанных на рис. 4.2 , могут быть получены из додекаэдрических разверток, пятиугольные грани которых вырезаются из построенной квазирешетки способами, показанными на рис. 4.4. То, что для разных капсидов, данная хиральная квазирешетка оказывается единой, представляется весьма важным и удивительным на первый взгляд фактом, объясняемым, на наш взгляд, тем, что все рассматриваемые капсиды, несмотря на разное количество белковых молекул, стремятся организовать похожие хиральные мотивы вокруг оси пятого порядка. Данная структурная организация закономерна по чисто геометрическим причинам. Так сопрячь на плоскости пять пентамеров с центральным можно только при помощи узких ромбов. Если для этой цели использовать широкие ромбы, то тайлинг из тех же самых тайлов (имеющихся исходно) просто не соберется.

Так же как и в случае вируса бычьей папилломы (см. рис. 3.2) для лучшего соответствия с белковым распределением пентагональные грани двумерной развертки додекаэдра должны содержать оси симметрии второго порядка в серединах каждой грани (рис. 4.5), появление которых в развертке связано в пятимерном пространстве E с суперпозицией инверсии и трансляции **P**. Данная трансляция может быть определенна как сумма пятимерных координат (**A** и **A′**) двух смежных вершин пентагональных граней развертки (табл. 1). В таблице 1 приведены данные трансляции для каждой из показанных на рис 4.5 разверток.

Таблица 1 - Геометрические характеристики представленных на рисунке 4.5 разверток

	a)	b)	c)	d)	e)	f)
P	2,3,1,0,0	1,3,3,0,-1	3,4,1,-1,-1	1,4,3,0,-2	1,-1,-2,3,5	5,5,-1,-2,-1
A	2,1,0,0,0	1,2,1,-1,0	3,1,0,-1,0	2,2,1,-1,-1	4,1,0,-1,-1	0,5,-1,-2,-1

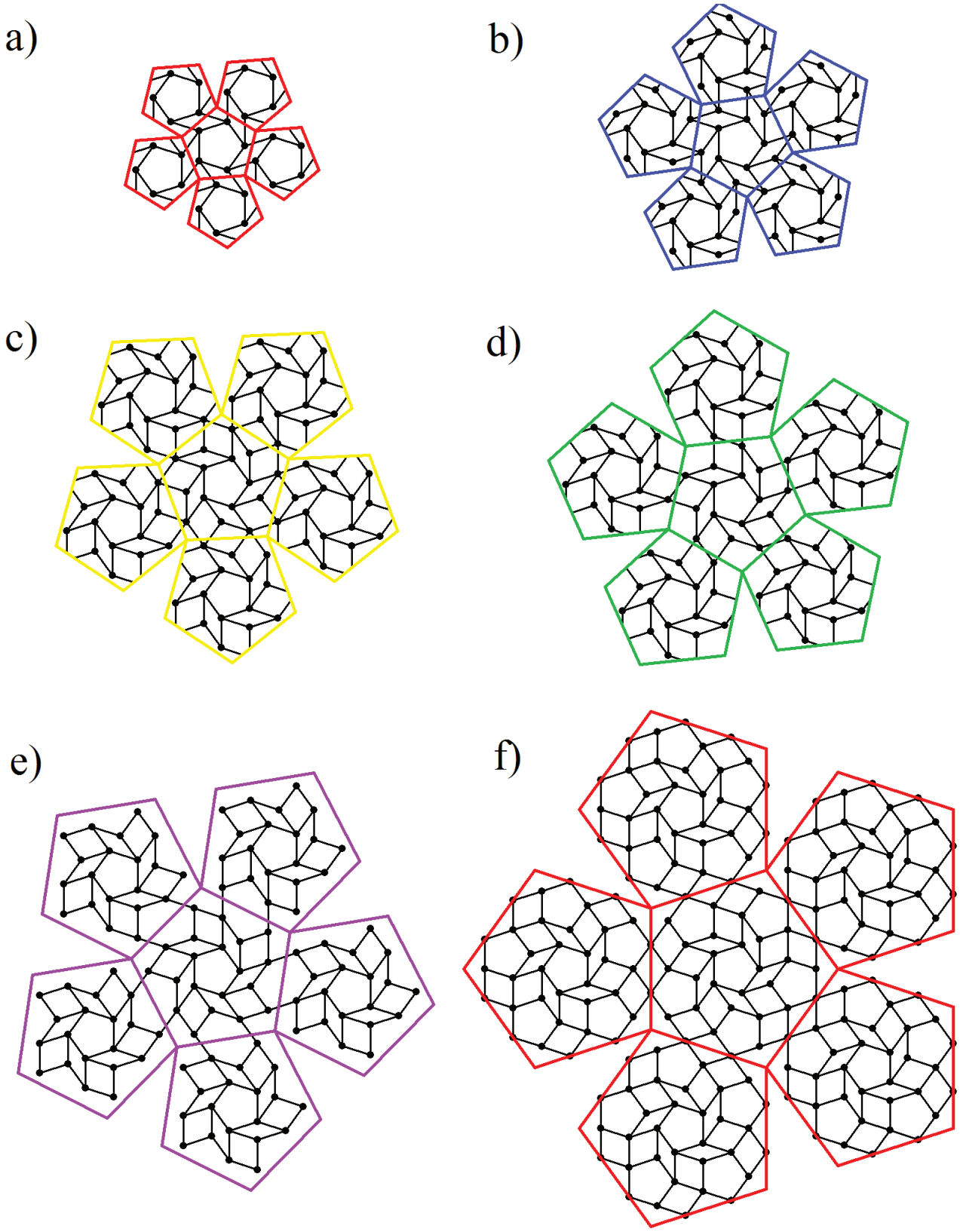


Рисунок 4.5 - Развертки шести капсидов, полученные в результате склейки пятиугольников, имеющих аналогичное цветовое обозначение на рис. 6, b.

Заметим, что при склейке развертки в додекаэдр и его выпучивании (рис. 4.2 и 4.5), должна происходить некоторая симметризация тайлов. Иначе из плоской додекагональной развертки не получить сферический тайлинг, состоящий из минимального набора тайлов и удовлетворяющий, таким образом, принципу квазиэквивалентности.

Расстояния и углы одинаковые на плоскости не могут остаться таковыми на сфере. Например, гексамер (см. рис. 4.5, e и рис. 4.2, e) должен стать правильным, а разница между тонкими и толстыми ромбами при склейке и выпучивании развертки (см. рис. 4.5, d и рис. 4.2, d) должна практически исчезнуть. Тем не менее, склейка разверток на рис. 4.5 в додекаэдр с последующим его выпучиванием и некоторой симметризацией узлов тайлинга бесспорно проводит к структурам капсидов на рис. 4.2.

Другой интересный пример применимости тайлинговой идеологии и развертки додекагонального типа - капсид maize streak virus geminate particle (MSV) (рис. 4.6, a) из семейства Geminiviridae [101]. Сдвоенный дефектный (T=1) капсид данного вируса состоит из 22 пентамеров организованных из 110 белков и может быть получен в рамках нашей теории путем развертки сдвоенного додекаэдра. При этом каждая грань развертки абсолютно идентична грани простейшей развертки, показанной на рис. 4.2, a.

Подчеркнем, что если исходить из икосаэдрической геометрии капсида, то непонятно каким образом нужно проводить соединение двух капсидов с T=1. Додекаэдрическая геометрия содержит в себе решении этой проблемы. Склеивая 2 додекаэдра таким образом, чтобы они имели общую грань (рис. 4.6, b), и учитывая сферичность малых вирусов, мы и получаем искомую структуру капсида (рис. 4.6, c).

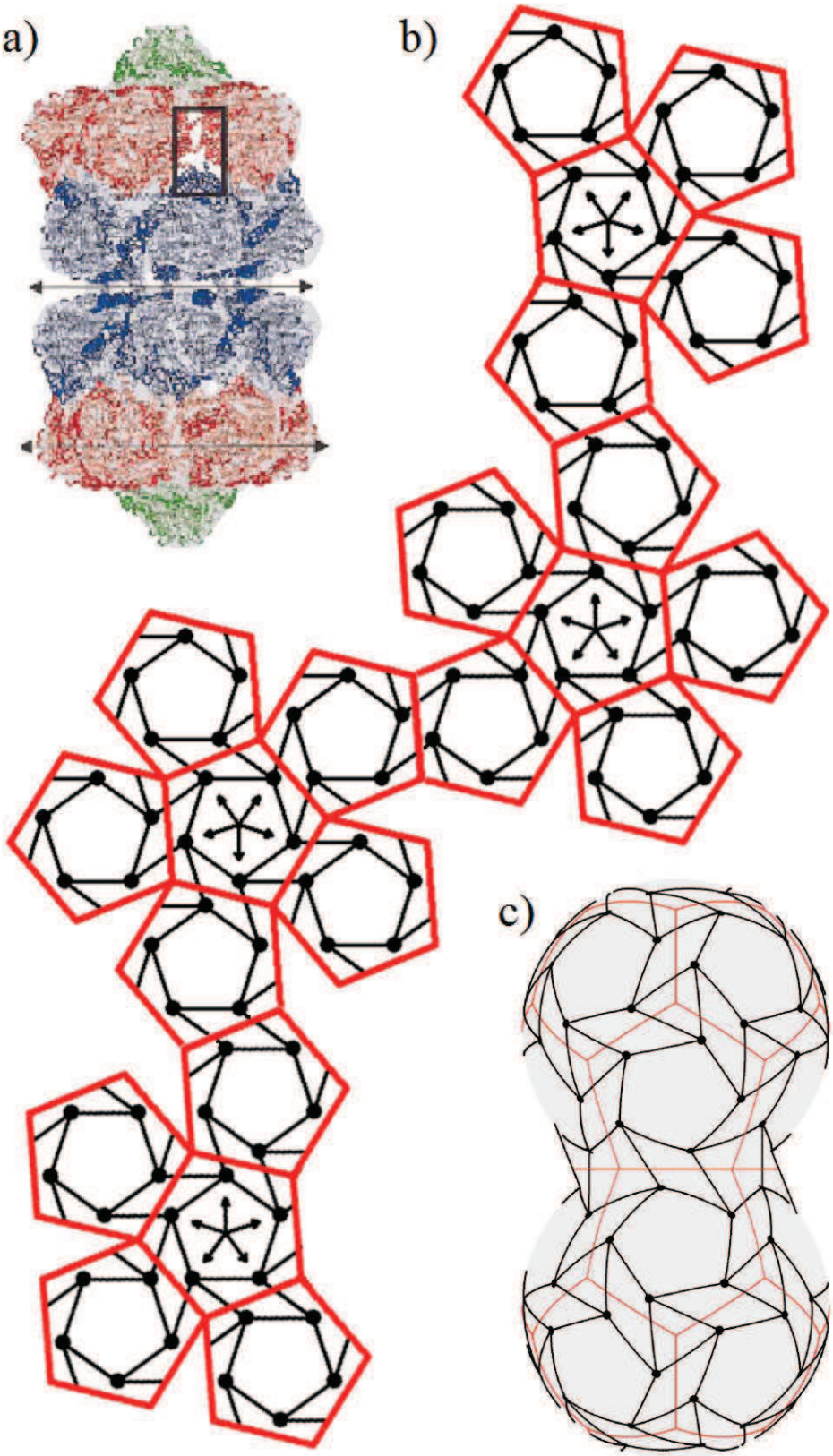


Рисунок 4.6 - Maize streak virus geminate particle. a) Экспериментальная структура [101]. b) Развертка, основанная на додекаэдрической геометрии. c) Идеализированная структура капсида вируса, представленная в виде двух сопряженных сферических тайлингов.

Таким образом, построение объединенной теории структур малых и средних вирусов, основанное на тайлинговом подходе, обобщающем принцип квазиэквивалентности Каспара и Клуга, и теорию кристаллизации Ландау показывает, что раннее обнаруженный структурный тип организации капсида вируса бычьей папилломы – не экзотика, а закономерное продолжение ряда структур капсидов с меньшим количеством протеинов. Малые вирусы можно успешно рассматривать как в рамках икосаэдрической, так и в рамках додекаэдрической геометрии, для которой дефекты расположены вокруг осей третьего порядка. При этом пентамеры в практически сферической структуре малых вирусов выступают в качестве закономерных элементов сферической структуры, а не дефектов, как в теории Каспара и Клуга.

Заключение

Основные результаты и выводы диссертации сводятся к следующему:

1. Впервые в рамках теории кристаллизации Ландау путем минимизации соответствующей свободной энергии с учетом простейших ограничений на относительное расположение структурных единиц в квазикристаллической фазе построены квазикристаллические решетки с октагональной и декагональной симметрией.

2. Показано, что белки капсида вируса бычьей папилломы (и других вирусов семейства Паповавирусов) самостоятельно собираются в уникальную (единственную в своем роде) хиральную квазикристаллическую структуру, с хиральным пентагональным порядком граней и глобальной додекаэдрической геометрией капсида. Соответствующая развертка додекаэдра является хиральной пентагональной квазирешеткой, в узлах которой расположены асимметричные белки.

3. Разработана концепция нелинейных фазонных деформаций в рамках классической теории упругости квазикристаллов, позволяющая рассчитать расположение белков и, таким образом, объяснить формировнаие капсидов вирусов семейства Паповавирусов.

4. Предложен основанный на принципах квазиэквивалентности геометрический тайлинговый подход для описания капсидов малых вирусов со сферической топологией;

5. Построена объединенная теория формирования структур малых и средних вирусов, основанная на теории кристаллизации Ландау и минимизации обычной фонон-фазонной энергии вирусного квазикристаллического порядка.

Список цитированной литературы

1. Flint, S.J. Principles of Virology: Molecular Biology, Pathogenesis, and Control / S. J. Flint, L. Enquist, V.R. Racaniello, A.M. Skalka. – Washington: ASM Press, 2000. -918 p.
2. Fraenkel-Conrat, H. Reconstitution of active tobacco mosaic virus from its inactive protein and nucleic acid components / H. Fraenkel-Conrat, R.C. Williams // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. – 1955. – V. 41. - № 10. – P. 690–698.
3. Bancroft, J.B. The Self-Assembly of Spherical Plant Viruses. In Advances in Virus Research / J.B. Bancroft. - New York: Academic Press, 1970. - V. 16. - P. 99.
4. Caspar, D. L. D. Physical principles in the construction of regular viruses / D. L. D. Caspar, A. Klug // Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. – 1962. - V.27. – P. 1-24.
5. Baker, T. S. Adding the Third Dimension to Virus Life Cycles: Three-Dimensional Reconstruction of Icosahedral Viruses from Cryo-Electron Micrographs / T. S. Baker, N. H. Olson, and S. D. Fuller // Microbiol. Mol. Biol. Rev. – 1999. – V. 63. – № 4. - P. 862-922.
6. Crick, F. H. C. The structure of small viruses / F. H. C. Crick, J. D. Watson // Nature. – 1956. - V. 177. – P. 473-475.
7. Klug, A. The structure of small viruses. Advances in Virus Research. In Advances in Virus Research // A. Klug, D. L. D. Caspar. - New York: Academic Press, 1960. – V. 7. – P. 225-325.
8. Mateu, M. G. Assembly, stability and dynamics of virus capsids / Mauricio G. Mateu // Archives of Biochemistry and Biophysics. – 2013. – V. 531. - Issues 1–2. – P. 65–79.
9. Lorman, V.L. Density-wave theory of the Capsid Structure of Small Icosahedral Viruses / V.L. Lorman, S.B. Rochal // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V.98 – P. 185502.

10. Subramaniam, S. Electron tomography of viruses / S. Subramaniam, A. Bartesaghi, J. Liu, A.E. Bennett, R. Sougrat // Curr. Opin. Struct. Biol. – 2007. V. 17. – P. 596-602.
11. Lidmar, J. Virus shapes and buckling transitions in spherical shells / J. Lidmar, L. Mirny, D. R. Nelson // Phys. Rev. E. – 2003. – V. 68. P. 051910.
12. Widom, M. Soft modes near the buckling transition of icosahedral shells / M. Widom, J. Lidmar, D. R. Nelson // Phys. Rev. E. – 2007. – V. 76. - P. 031911.
13. Klug, W. S. Failure of viral shells / W. S. Klug, R. F. Bruinsma, J. P. Michel, C. M. Knobler, I. L. Ivanovska, C. F. Schmidt, G. J. L. Wuite // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V.97. – P. 228101.
14. Bruinsma, R.F. Viral self-assembly as a thermodynamic process / R.F. Bruinsma, W.M. Gelbart, D. Reguera, J. Rudnick, R. Zandi // Phys. Rev. Lett. – 2003 – V. 90, P. 248101.
15. Naitow, H. A virus at 3.4 Å resolution reveals particle architecture and mRNA decapping mechanism / Naitow, H., Tang, J., Canady, M., Wickner, R. B., and Johnson, J. E. Nat. Struct. Biol. – 2002. V.9. P. 725.
16. Rayment, I. B. Polyoma virus capsid structure at 22.5 A resolution / I. B. Rayment, T.S. Baker, D.L.D. Caspar, W.T. Murakami // Nature. – 1982.- V. 295. P. 110-115.
17. Liddington, R.C. Structure of simian virus 40 at 3.8-A˚ resolution / R.C. Liddington, Y. Yan, J. Moulai, R. Sahli, T.L. Benjamin, S.C. Harrison // Nature. – 1991. – V. 354. P. 278–284.
18. Kuhn, R. J. Structure of dengue virus: implications for flavivirus organization, maturation, and fusion / R. J. Kuhn, W. Zhang, M. G. Rossmann, S. V. Pletnev, J. Corver, E. Lenches, C. T. Jones, S. Mukhopadhyay P. R. Chipman, E. G. Strauss, T. S. Baker, J. H. Strauss // Cell. -2002. - V. 108. - P. 717-725.

19. Mukhopadhyay, S. Structure of West Nile Virus / S. Mukhopadhyay, B.S. Kim, P.R. Chipman, M.G. Rossmann, R.J. Kuhn // Science. –2003. - V. 302. – P. 248.
20. Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов I / Л.Д. Ландау – Москва: Наука, 1969. - Т.1. - С. 234-252.
21. Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов II / Л.Д. Ландау – Москва: Наука, 1969. - Т.1. - С. 253.
22. Alexander, S. Should all crystals be bcc? Landau theory of solidification and crystal nucleation / S. Alexander, J. McTague // Phys. Rev. Lett. – 1978 – V. 41. - P. 702-705.
23. Steinhardt, P. J. Bond-orientational order in liquids and glasses / P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, M. Ronchetti // Phys.Rev. B. – 1983. – V. 28, 784-805.
24. Эллиот, Дж. Симметрия в физике / Дж. Эллиот, П. Добер. –М.: Мир, 1983. Т. 2 –368 с.
25. http://www.lpta.univ-montp2.fr/article.php3?id article=132.
26. Rayment, I. B. Polyoma virus capsid structure at 22.5 A resolution / I. B. Rayment, T.S. Baker, D.L.D. Caspar, W.T. Murakami // Nature. – 1982.- V. 295. P. 110-115.
27. Liddington, R.C. Structure of simian virus 40 at 3.8-A˚ resolution / R.C. Liddington, Y. Yan, J. Moulai, R. Sahli, T.L. Benjamin, S.C. Harrison // Nature. – 1991. – V. 354. P. 278–284.
28. Twarock, R. A tiling approach to virus capsid assembly explaining a structural puzzle in virology / R. Twarock // J. Theor. Biol. - 2004. V.226. P. 477-482.
29. Penrose, R. The role aesthetics in pure and applied mathematical research / R. Penrose //J. Inst. Math. Its Appl.- 1974.-Vol. 10.-P. 266-271.
30. Shechtman, D. Mettalic phase with long range orientational order and no translational symmetry / D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn // Phys. Rev. Lett. – 1984. – Vol. 53. – P. 1951 – 1954.

31. Шаскольская, М.П. Кристаллография: Учеб. Пособие для втузов / М.П. Шаскольская– 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 376 с.
32. Dunlap, R.A. Formation, structure, and crystallization of metastable quasi-crystalline Al-transition metal alloys prepared by rapid solidification / R.A. Dunlap, K. Dini // Can. J. Phys. – 1985. – Vol. 63. – P. 1267.
33. Dunlap, R.A. Structure and stability of quasicrystalline aluminium transition-metal alloys / R.A. Dunlap, K. Dini // J. Phys. F: Met. Phys. – 1986. – Vol. 16. – P. 11 – 16.
34. Levine, D. Quasicrystals: a new class of ordered structures / D. Levine, P.J. Steinhardt // Phys. Rev. Lett. – 1984. – Vol. 53. – P. 2477 – 2480.
35. Wang, N. Two-Dimensional Quasicrystal with Eightfold Rotational Symmetry / N.Wang, H.Chen, K.H.Kuo //Phys. Rev. Lett.-1987.-Vol. 59.-P. 1010-1013.
36. Bendersky, L. Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis / L. Bendersky //Phys. Rev. Lett.-1985.-Vol. 55.-P. 1461-1463.
37. Bendersky, L. Decagonal phase / L. Bendersky //J. de Physique C3.-1986.-Vol. 47.-P. 457-461.
38. Fung, K.K. Icosahedrally Related Decagonal Quasicrystal in Rapidly Cooled Al-Fe Alloy / K.K. Fung, C.Y. Yang, Y.Q. Zhou, J.G. Zhao, W.S. Zhan, B.G. Shen// Phys. Rev. Lett.- 1986.-Vol.-56.-P. 2060-2063.
39. Daulton, T.L. The decagonal phase in $(Al,Si)_{65}Co_{20}Cu_{15}$ alloys / T.L. Daulton,; K.F. Kelton // Phil. Mag. B.-1992.-Vol. 66.-P. 37-61.
40. Ishimasa, T. New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles / T. Ishimasa, H. U. Nissen, Y. Fukano //Phys. Rev. Lett.-1985.-Vol. 55.-P. 511-513.
41. Chen, H. New type of two-dimensional quasicrystal with twelvefold rotation symmetry/ H. Chen, D. Li, K.H. Kuo //Phys. Rev. Lett.- 1988.-Vol 60.-P. 1645-1648.

42. Нельсон, Д.Р. Квазикристаллы / Д.Р. Нельсон - В мире науки (Sci. Amer.). -1986.- № 10. С. 19-28.
43. Bindi, L. Natural Quasicrystals / L. Bindi, P.J. Steinhardt, N. Yao, P. Lu // Science. -2009.- P. 1306-1309.
44. Wang, H. Proving theorems by pattern recognition—II / H. Wang // Bell System Tech. Journal.-1961.- V. 40. -P.1–41.
45. Berger, R. The undecidability of the domino problem / R. Berger // Memoirs Amer. Math. Soc. -1966.- V.66 – P. 1-72.
46. Robinson, R.M. Undecidability and nonperiodicity for tilings of the plane / R.M. Robinson // Inventiones Mathematicae.-1971.- VOL.12.-P. 177–190.
47. Beenker, F.P.M. Algebric theory of non periodic tilings of the plane by two simple building blocks: a square and a rhombus / F.P.M. Beenker // TH Report. -1982.- Technische Hogeschool, Eindhoven.
48. Wolff, P.M. The Pseudo – Symmetry of modulated Crystal Structures / P.M. Wolff// Acta Cryst. A. – 1974.- V. 30. – P. 777-785.
49. Janssen, T. Crystallography of quasicrystals / T. Janssen //Acta Cryst. A. -1986.-V. 42.-P. 261-271.
50. Duneau, M. Quasiperiodic patterns //Phys. Rev. Lett.-1985.-Vol. 54.-P. 2688-2691.
51. Katz A., Duneau M. Quasiperiodic patterns and icosahedral symmetry / M. Duneau, A. Katz //J. de Phys. (Paris).- 1986.-V. 47.-P. 181 -196.
52. D. Romeu. Int. J. Mod. Phys. B 2, 265 (1988);
53. Aragón, J. L. They replaced the non- local energy minimization by a local Monte Carlo step. References / J. L. Aragón, D. Romeu, A. Gómez // Phys. Rev. B. – 1991. - V. 44. P. 584-592.
54. Burkov, S.E. Structure Model of the Al-Cu-Co Decagonal Quasicrystal / S.E. Burkov // Phys. Rev. Lett.- 1991.-V. 67.-P. 614-617.
55. Yamamoto, A. Crystallography of Quasiperiodic Crystals / A. Yamamoto // Acta Cryst. A.-1996.-V. 52.-P. 509-560.

56. Baumgarte, A. X-ray diffraction study of decaprismatic Al-Co-Ni crystals as a function of composition and temperature / A. Baumgarte, J. Schreuer, M.A. Estermann, W. Steurer //Phil. Mag. A.- 1997.- V. 75.- N 6.-P. 1665-1675.
57. Cockayne, E. Ternary Model of an Al-Cu-Co Decagonal Quasicrystal E. Cockayne, M. Widom //Phys. Rev. Lett.-1998.-V. 81.-P. 598-601.
58. *Li, X.Z.* Structural model of Al-Pd decagonal quasicrystal / X. Z. Li, W. Steurer, F. Frey //Phyl. Mag. A.-1996.-V. 74.- N. 1.-P. 299-305.
59. Saiton, K. Structural models of decagonal quasicrystals with pentagonal atom-cluster columns / K. Saiton, K. Tsuda, M. Tanaka // Phil. Mag. A.-1996.-V. 76.-N 1.-P. 135-150.
60. Yamamoto, A. Five-Dimensional Superstructural Model of Decagonal Al-Ni-Co Quasicrystals / A. Yamamoto, S. Weber //Phys. Rev. Lett.-1997.- V. 78.-P. 4430-4433.
61. Bak, P. Symmetry, stability, and elastic properties of icosahedral incommensurate crystals / P. Bak //Phys. Rev. B.-1985.-Vol. 32.-P. 5764-5772.
62. Калугин, П.А. $Al_{0,86}Mn_{0,14}$ - шестимерный кристалл / П.А. Калугин, А.Ю. Китаев, Л.С. Левитов // Письма в ЖЭТФ.-Т. 41.-В. 3.-С. 119-121.
63. Gronlund, L. nstability of quasicrystalline order in the local Kalugin-Kitaev-Levitov model / L. Gronlund, N.D. Mermin //Phys. Rev. B.-1988.-V. 38.-P. 3699-3710.
64. Troian, S.M. Mean Field Theories of Quasicrystalline Order / S.M. Troian, N.D. Mermin // Ferroelectrics.-1986.-V. 66.-P. 127-136.
65. Mermin, N.D. Mean-Field Theory of Quasicrystalline Order / N.D. Mermin, S.M. Troian // Phys. Rev. Lett.-1985.-Vol. 54.-P. 1524-1527.
66. Jaric, M.V. Long-Range Icosahedral Orientational Order and Quasicrystals / M.V. Jaric //Phys. Rev. Lett.-1985.-Vol. 55.-P. 607-610.

67. Levine, D. Elasticity and Dislocations in Pentagonal and Icosahedral Quasicrystals / D. Levine, T. C. Lubensky, S. Ostlund, S. Ramaswamy, P. J. Steinhardt, and J. Toner//Phys. Rev. Lett.-1985.-V. 54.-P. 1520-1523.
68. Jaric, M.V. Diffuse scattering from quasicrystals / M.V. Jaric, D.R. Nelson // Phys. Rev. B. - 1988. - V. 37. - P. 4458-4472.
69. Rochal, S. B. Minimal model of the phonon-phason dynamics on icosahedral quasicrystals and its application for the problem of internal friction in the i-AIPdMn alloys / S.B. Rochal, V.L. Lorman // Phys. Rev. B. - 2002. – V.66. – I. 14. - P. 144204.
70. Socolar, J.E.S. Phonons, phasons, and dislocations in quasicrystals / J.E.S. Socolar, T.C. Lubensky, P.J. Steinhardt // Phys. Rev. B. - 1986. - V.34. - P. 3345-3360.
71. Ben-Abraham, S.I. Covering cluster description of octagonal MnSiAl quasicrystals / S.I. Ben-Abraham, F. Gahler // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60. – P. 860 - 864.
72. *Elser, V.* The diffraction pattern of projected structures / V. Elser // Acta Cryst. A. - 1986. – V.42. - P. 36-43.
73. Dmitriev, V. P. Definition of a transcendental order parameter for reconstructive phase transition / V.P. Dmitriev, Yu.M. Gufan, S.B. Rochal, R. Tolédano// Phys. Rev. Lett. - 1988. -V. 60. - P. 1958-1961.
74. Toledano, P. Reconstructive Phase Transitions in Crystals and Quasicrystals / P. Toledano and V. Dmitriev. – Singapore: World Scientific, 1996. – 397 p.
75. Birman, J.L. Theory of crystal space groups and infra-red and Raman lattice processes of insulating crystals / J.L. Birman. - New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1974. – 465 p.
76. Fischer, S. Colloidal quasicrystals with 12-fold and 18-fold diffraction symmetry / S. Fischer, A. Exner, K. Zielske, J. Perlich, S. Deloudi, W. Steurer, P. Lindner, S. Forster // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. -2011. – V.108. – P. 1810-1814.

77. Janot, C. Quasicrystals: A Primer / C. Janot. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1997. – 409 p.
78. Hiraga, K. Structures of Two Types of Al-Ni-Co Decagonal Quasicrystals Studied by High-Resolution Electron Microscopy / K. Hiraga, W. Sun, A. Yamamoto // Mater. Trans. JIM. - 1994. - V. 35. - P. 659-664.
79. Mackay, A.L. Crystallography and the Penrose Pattern / A.L. Mackay // Physica A. – 1982.- V.114. – P. 609-613.
80. Gähler, F. Crystallography of Dodecagonal Quasicrystals / In Quasicrystalline Materials, ed. Ch. Janot and J. M. Dubois. – Singapore: World. Scientific, 1988. – P. 272-284.
81. Zeng, B. Supramolecular dendritic liquid quasicrystals / B. Zeng, G. Ungar, Y. S. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey, J. K. Hobbs // Nature. – 2004. – V.428. – P. 157-160.
82. Hayashida, K. Polymeric Quasicrystal: Mesoscopic Quasicrystalline Tiling in *ABC* Star Polymers / K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano, Y. Matsushita // Phys. Rev. Lett. – 2007.- V.98. – P. 195502.
83. Lee, S. Discovery of a Frank-Kasper sigma-Phase in Sphere Forming Block. Copolymer Melts / S. Lee, M. J. Bluemle and F. S. Bates // Science. - 2010. - V.330. – P. 349-353.
84. Mikhael, J. Archimedean-like tiling on decagonal quasicrystalline surfaces / J. Mikhael, J. Roth, L. Helden, C. Bechinger // Nature. – 2008. – V.454. – P.501-504.
85. Steven, A.C. Virus maturation: dynamics and mechanism of a stabilizing structural transition that leads to infectivity / A.C. Steven, J.B. Heymann, Naiqian Cheng, B.L. Trus, J.F. Conway // Curr. Opin. Struct. Biol. – 2005. – V. 15. – P. 227-236.
86. Pokidysheva, E. Cryo-EM Reconstruction of Dengue Virus in Comlex with the Carbohydrate Recognition Domain of DC-SIGN / E. Pokidysheva, Y. Zhang, A.J. Battisti, C.M. Bator-Kelly, P.R. Chipman, C. Xiao, G. Glenn

Gregorio, W.A. Hendrickson, R.J. Kuhn, M.G. Rossmann // Cell. – 2006. – V. 124. – P. 485-493.

87. Li, L. The Flavivirus Precursor Membrane-Envelope Protein Complex: Structure and Maturation / L. Li, S. Lok, I. Yu, Y. Zhang, R.J. Kuhn, J. Chen, M.G. Rossmann, // Science. – 2008.- V. 319. – P. 1830-1834.

88. Huang, X. Self-assembled virus-like particles with magnetic cores / X. Huang. L. M. Bronstein, J. Retrum, C. Dufort, I. Tsvetkova, S. Aniagyei, B. Stein, G. Stucky, B. McKenna, N. Remmes, D. Baxter, C. C. Kao, B. Dragnea // Nano Lett. – 2007. – V.7. – P. 2407-2416.

89. Aniagyai, S. Self-assembly approaches to nanomaterial encapsulation in viral protein cages / S. Aniagyai, C. Dufort, C.C. Kao, B. Dragnea // J. Mater. Chem. – 2008. – V.18. – P. 3763-3774.

90. Chang, C.B. Curvature dependence of viral protein structures on encapsidated nanoemulsion droplets / C. B. Chang, C. M. Knobler, W. M. Gelbart, T. G. Mason // ACS Nano. – 2008. – V.2. - P. 281-286.

91. Lorman, V.L. Landau theory of crystallization and the capsid structures of small icosahedral viruses / V.L. Lorman, S.B. Rochal // Phys. Rev. B. – 2008.- V. 77. P. 224109.

92. Viruses: Cover Story. Spintronics in silicon, nanoclusters within nanoclusters, art restoration with nanodroplets, the theory of viruses, and more. Nature Nanotechnology 2, 388-389 (2007).

93. Johnson, J.E. Quasi-equivalent viruses: A Paradigme for Protein Assemblies / J.E. Johnson, J.A. Speir // J. Mol. Biol. -1997.- V. 269. – P. 665-675.

94. Johnson, J.E. Functional implications of protein-protein interactions in icosahedral viruses / J.E. Johnson // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1996. – V.93. – P. 27–33.

95. Belnap, D. M. Conserved features in papilloma and polyoma virus capsids / D. M. Belnap, N. H. Olson, N. M. Cladel, W. W. Newcomb, J. C. Brown, J.W. Kreider, N. D. Christensen, T.S. Baker // J. Mol. Biol.- 1996. – V. 259. – P. 249-263.

96. Keef, T. Blueprints for viral capsids in the family of polyomaviridae / T. Keef, R. Twarock, K.M. Elsawy // J. Theor. Biol. – 2008. – V. 253. P. 808–816.
97. Senechal, M. Quasicrystals and geometry / M. Senechal. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1996. – 308 p.
98. Steinhardt, P. J. and Ostlund, S. The Physics of Quasicrystals / P.J. Steinhardt, S.Ostlund. – Singapore: World Scientific, 1987. – 767 p.
99. de Gennes, P.G. The Physics of Liquid Crystals / P.G. de Gennes, J. Prost. – Oxford: Clarendon, 1993. – 597 p.
100. Ландау, Л. Д. Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Издание 5-е. — М.: Физматлит, 2003. — 264 с.
101. Zhang, W. Structure of the Maize streak virus geminate particle / W. Zhang, N.H. Olson, T.S. Baker, L. Faulkner, M. Agbandje-McKenna, M.I. Boulton, J.W. Davies, R. McKenna // Virology. – 2001. – V.279. - №2. – P. 471-477.

Основные публикации автора

A1. **Konevtsova, O.V.** Chiral quasicrystalline order and dodecahedral geometry in exceptional families of viruses / O.V. Konevtsova, S.B. Rochal, V.L. Lorman, // Phys. Rev. Lett. – 2012. – V.108. – P. 038102.

A2. **Konevtsova, O.V.** Unconventional Landau theory of quasicrystalline structure formation / O.V. Konevtsova, S.B. Rochal, V.L. Lorman // Phys. Lett. A. – 2013. – V.377. – Issue 16-17. - P. 1215-1220.

A3. **Коневцова, О. В.** Теория кристаллизации Ландау и самосборка октагональных квазикристаллов / О.В. Коневцова, С. Б. Рошаль, В.Л. Лорман // ФТТ. – 2013. – Т. 55. – Вып. 8. – С. 1488- 1493.

A4. **Коневцова, О.В.** Теория построения хиральных квазикристаллических укладок / О.В. Коневцова // Тезисы докладов VII Научной Конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН. Ростов-на-Дону, 11 – 22 апреля 2011 г. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2011. – С. 208.

A5. **Коневцова, О.В.** Хиральный квазикристаллический порядок капсидов вирусов семейства Паповавирусов / О.В. Коневцова // Тезисы докладов IV Международной конференции "Актуальные проблемы биологии, нанотехнологий и медицины". Ростов-на-Дону, 22 – 25 сентября 2011 г. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2011. – С. 145-146.

A6. **Коневцова, О.В.** Вирусные наноквазикристаллы / О.В. Коневцова // Тезисы докладов VIII Научной Конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН. Ростов-на-Дону, 11 – 26 апреля 2012 г. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2011. – С. 227.

A7. Lorman, V.L. Dodecahedral geometry and unconventional order in viruses / V.L. Lorman, O.V. Konevtsova, and S.B. Rochal // Proceeding of 6-th International Conference "From Solid State to Biophysics VI" Dubrovnik, Croatia, September 6, 2012. – Dubrovnik, Croatia. – P. N48.

A8. **Коневцова, О.В.** Квазикристаллический порядок капсидов малых икосаэдрических вирусов // О.В. Коневцова, С.Б. Рошаль // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции "Нанотехнологии - 2012". Таганрог, 25 – 29 июня 2012 г. – Таганрог: Изд-во ТТИ-ЮФУ, 2012. – С. 130.

A9. **Konevtsova, O.V.** Chiral quasicrystalline order in exceptional family of viruses / O.V. Konevtsova, S.B. Rochal, and V.L. Lorman // Abstract book of the 11-th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures and the 11-th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity. Ekaterinburg, Ekaterinburg, August 20 - 24, 2012. – Ekaterinburg Ural Federal University, 2012. – P. 175.

A10. **Коневцова, О.В.** Хиральный квазикристаллический порядок и додекаэдрическая геометрия капсидов малых вирусов / О.В. Коневцова, С.Б. Рошаль, В.Л. Лорман // Тезисы докладов 47-ой Школы ФГБУ «ПИЯФ» по Физике Конденсированного Состояния (ФКС-2013), Санкт-Петербург, Россия, 11-16 марта 2013. – С. Петербург: Изд-во ФГБУ «ПИЯФ», 2013. – С. 59.

A11. **Konevtsova, O.V.** Interpretation of virus unconventional order in the frame of classical elasticity theory of quasicrystal / O.V. Konevtsova, S.B. Rochal, and V.L. Lorman // Proceeding of International Symposium on Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications PHENMA2013, Kaohsiung, Taiwan. June 5 – 8, 2013. – P.152.

A12.**Коневцова, О.В.** Теория кристаллизации Л.Д. Ландау и квази-кристаллический порядок в двумерных вирусных оболочках / О.В. Коневцова, С.Б. Рошаль, В.Л. Лорман // Тезисы докладов IIV Международной конференции "Актуальные проблемы биологии, нанотехнологий и медицины". Ростов-на-Дону, 3 – 5 октября 2013 г. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2013. – С. 275-276.