

ЗАОЧНЫЙ ТУР

01. Школьники: Математика

01. Базовая задача 1 ("дырявое покрытие")

Условие

Нанооболочка представляет собой сверхмалый кварцевый шарик, покрытый слоем золота. Предположим, что радиус этого шарика равен r и что покрытие, возможно, имеет "пробелы". Покрытые точки назовём золотыми, не покрытые - простыми. Докажите, что если $R < r\sqrt{3}$, то существуют хотя бы 2 точки одного цвета, лежащие друг от друга на расстоянии R . (Расстояние измеряется в пространстве).

(3 балла)

Решение

Доказательство. Рассмотрим лежащий на поверхности равносторонний треугольник со стороной R . Хотя бы две его вершины имеют один и тот же цвет.

Остаётся заметить, что равносторонний треугольник лежащий на поверхности шара будет иметь большую сторону, если он находится на диаметральном сечении. По теореме синусов сторона такого треугольника равна

$$R = 2r \sin 60^\circ = \sqrt{3}r.$$

02. Базовая задача 2 ("успех без списывания")

Условие

Одиннадцать школьников пишут олимпиаду по нанотехнологиям в одной из аудиторий. Задание олимпиады состоит из 5 задач. Каждый сделал хотя бы 1 задачу. Доказать, что среди школьников есть хотя бы двое таких, что все задачи, успешно решённые одним из них, сделал и другой.

(3 балла)

Решение

Доказательство. Считаем, что участник A слабее участника B , если B сделал все задачи, сделанные A . Таким образом мы можем сравнивать некоторых участников олимпиады. Любую совокупность упорядоченных участников назовём цепью. Максимальная цепь имеет длину 5 и всего есть $5!$ максимальных цепей, образованных различными перестановками номеров решённых задач. Если зафиксировать множество из k номеров, то существует $k!(5-k)!$ цепей, содержащих это множество. Рассмотрим теперь несравнимые множества решённых задач и обозначим R наибольший размер такого множества. Тогда

$$\sum_{k=1}^R k!(5-k)! \leq 5!.$$

Поэтому

$$1 \geq \sum_{k=1}^R \frac{k!(5-k)!}{5!} \geq R \cdot \min \left\{ \frac{k!(5-k)!}{5!} \right\} = \frac{R}{\max \left\{ \frac{5!}{k!(5-k)!} \right\}}.$$

откуда следует, что R меньше, или равно максимальной из этих величин

$$R \leq \max \left\{ \frac{5!}{k!(5-k)!} \right\} = \frac{5!}{3!2!} = 10.$$

Поскольку число участников равно 11, среди них есть хотя бы двое, один из которых слабее другого.

03. Базовая задача 3 ("шарада")

Условие

Заменить буквы подходящими цифрами так, чтобы сохранилось равенство:

$$\begin{array}{r} + \text{ нано} \\ \text{школа} \\ \hline \text{удача} \end{array}$$

(т.е. равенство НАНО+ШКОЛА=УДАЧА). Разумеется, разные буквы соответствуют разным цифрам. Известно также, что цифры, соответствующие буквам Ч,А,Ш,У в указанном порядке образуют арифметическую прогрессию и среди этих четырёх цифр нет куба целого числа.

(3 балла)

Решение. Очевидно, что $O+A=A$ означает, что $O=0$ (цифре 0). Далее имеем

$$H + L = Ч$$

($H+L=Ч+10$ невозможно, иначе получим $0+A+1=A+10$) и тогда

$$H + K = Д + 10.$$

Вычитая из второго уравнения первое получаем $K - Л = Д - Ч + 10$, поэтому $K > Л$, $Ч > Д$, $H < Ч$, $Л < Ч$. Таким образом, буква Ч, будучи больше 0 и других трёх разных цифр, равна, как минимум, 4. С другой стороны, если она не меньше 5, то прогрессия Ч, А, Ш, У обязательно содержит число 8, то есть куб целого числа. Поэтому есть только одна возможность: Ч=4, А=5, Ш=6, У=7.

Тогда $H+L=4$, $H+K=Д+10$. Так как H и Л различные, одно из них равно 1, другое 3. H не может быть равно 1, так как иначе $1+K=Д+10$, $K=Д+9$, что невозможно при $Д > 0$. Значит, $H=3$, $Л=1$. Тогда $3+K=Д+10$, $K=Д+7$. Д не равно ни нулю, ни 1. Поэтому $Д=2$, а $K=9$. Итак: $3530+69015=72545$.

04. Базовая задача 4 ("запутанная наноэлектроника")

Условие

Электрическая схема состоит из $2n + 1$ устройств, связанных между собой 90 нанопроводами так, что для любых двух из этих устройств существует единственное третье устройство, соединённое с каждым из этих двух устройств. Чему равно число n ?

(3 балла)

Решение.

Отождествим устройства с точками на плоскости и обозначим их $A_1, A_2, \dots, A_{2n+1}$, а нанопроводы — с отрезками, соединяющими соответствующие точки. Пусть, для определенности, точки A_1 и A_2 соединены отрезком. Тогда, по условию задачи, найдется единственная точка (пусть, для определенности, это будет точка A_3), которая соединена с точками A_1 и A_2 отрезками. Следовательно, эти точки образуют треугольник. Рассуждая аналогично, получим, что все $2n+1$ точки являются вершинами треугольников, причем, любые два треугольника имеют общую вершину.

Покажем, что существует точка, общая для всех треугольников. Применим метод математической индукции по числу n . При $n = 1$ утверждение верно. Пусть для некоторого значения $n > 1$ существует единственная вершина A_1 , общая для всех треугольников. Добавим точки A_{2n+2}, A_{2n+3} . Они образуют треугольник с одной из точек $A_1, A_2, \dots, A_{2n+1}$. Если эта точка отлична от A_1 (например, это A_2), то для точек A_4 и A_{2n+2} не существует точки, соединенной с этими точками отрезками, что противоречит условию задачи. Геометрически это можно изобразить так:

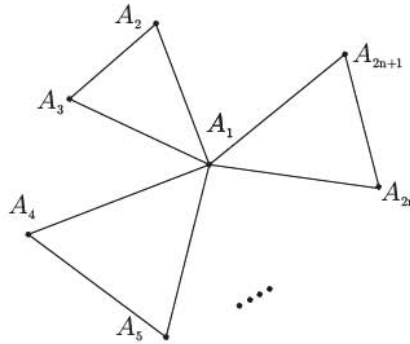


Рис. 1:

Из рисунка 1 видно, что число сторон треугольников равно $3n$. Из условия задачи следует равенство $3n = 90$, откуда находим $n = 30$.

Ответ. $n = 30$.

05. Базовая задача 5 ("конференционная жизнь")

Условие

На конференцию по нанотехнологиям в субботу приехали 24% от числа её участников, а в воскресенье две трети от числа участников. Для встречи остальных, которые прибыли в понедельник утром одним рейсом, был послан автобус, вмещающий 25 пассажира и автомобиль вместимостью 4 пассажира, в котором ехали встречающие. Все участники конференции благополучно прибыли к месту назначения, а некоторым из встречающих пришлось добираться из аэропорта общественным транспортом — в автобусе и автомобиле не оказалось свободных мест. Сколько участников конференции прибыло в субботу?

(3 балла)

Решение

Доказательство. Пусть x число всех участников. В субботу прибыло

$$\frac{24}{100}x = \frac{6}{25}x$$

участников. В воскресенье прибыло $\frac{2}{3}x$ участников. Откуда следует, что x делится на 25 и на 3. В понедельник прибыли

$$\left(1 - \frac{2}{3} - \frac{6}{25}\right)x = \frac{7x}{75}$$

участников. Следовательно $25 < 7x/75 \leq 29$. Остаётся заметить, что $7x/75$ делится на 7, т.е. $7x/75 = 28$, $x = 300$. В субботу прибыло

$$\frac{6}{25} \cdot 300 = 72$$

участников.

Ответ. 72.

06. Базовая задача 6 ("гексагональная молекула")

Условие

Может ли существовать молекула, атомы которой расположены в вершинах многогранника, составленного из правильных шестиугольников, возможно различного размера?

(3 балла)

Решение

Доказательство. Нет. Заметим, что в каждую вершину входит не менее трёх рёбер и все плоские углы шестиугольников равны 120° . Возьмём любую вершину и спроецируем на любую грань при вершине. Тогда углы при проекции только увеличатся. Поскольку в вершину входит не менее 3 ребер, то сумма углов более 360° — противоречие.

07. Базовая задача 7 ("манипуляция атомами")

Условие

Формируя кристалл из отдельных молекул, наноманипулятор строил его поверхность пошагово, используя на каждом шаге a_n молекул. На первом шаге было задействовано 3 молекулы, на втором — 8, на третьем 27. Через несколько шагов наноманипулятор завершил свою работу. Сколько молекул потребовалось бы наноманипулятору, если бы он продолжал работу до 2010 шага включительно, если известно, что количество молекул, задействованных на каждом шаге удовлетворяет уравнению:

$$a_{n+3} - a_n = 3(a_{n+2} - a_{n+1} + 8 \cdot 3^{n-1}).$$

(4 балла)

Решение. Перепишем формулу, заданную в условии, в следующем виде:

$$a_{n+3} = 3(a_{n+2} - a_{n+1}) + a_n + 8 \cdot 3^n. \quad (1)$$

Найдём ещё несколько членов последовательности a_n

$$a_4 = 84 = 3^4 + 3 = 3^4 + 2^2 - 1,$$

$$a_5 = 251 = 3^5 + 8 = 3^5 + 3^2 - 1,$$

$$a_6 = 744 = 3^6 + 15 = 3^6 + 4^2 - 1.$$

Из этих формул легко прийти к гипотезе:

$$a_n = 3^n + (n - 2)^2 - 1. \quad (2)$$

Докажем эту гипотезу по индукции:

1) Легко убедиться, что для $n = 1, 2, 3$ наша гипотеза справедлива. 2) Предположим, что гипотеза (2) справедлива для любого натурального $k \leq n, n \in \mathbb{N}$. 3) Докажем, что гипотеза (2) справедлива для номера $n + 1$. Согласно предположению индукции, имеем:

$$a_n = 3^n + (n - 2)^2 - 1,$$

$$a_{n-1} = 3^{n-1} + (n - 3)^2 - 1,$$

$$a_{n-2} = 3^{n-2} + (n - 4)^2 - 1.$$

Подставим это выражение в формулу (1):

$$a_{n+1} = 3(a_n - a_{n-1}) + a_{n-2} + 8 \cdot 3^n = 3^{n+1} + (n - 1)^2 - 1.$$

Таким образом, методом математической индукции доказано равенство (2).

Остаётся найти требуемую сумму

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{2010} a_n &= \sum_{n=1}^{2010} (3^n + (n - 2)^2 - 1) = \sum_{n=1}^{2010} 3^n + \sum_{n=1}^{2010} (n - 2)^2 - \sum_{n=1}^{2010} 1 = \\ &= (3/2)(3^{2010} - 1) + 1 + \sum_{n=3}^{2010} (n - 2)^2 - 2010 = 3^{2011}/2 - 1/2 - 2010 + \sum_{n=1}^{2008} n^2 = \\ &= (3^{2011} - 1)/2 - 2010 + 2008 \cdot (2008 + 1) \cdot (2 \cdot 2008 + 1)/6 = (3^{2011} - 1)/2 + 2700809194. \end{aligned}$$

Здесь мы воспользовались соотношением

$$\sum_{n=1}^N n^2 = \frac{N(N + 1)(2N + 1)}{6},$$

которое легко доказывается по индукции.

Ответ. $(3^{2011} - 1)/2 + 2700809194$.

Замечание 1. Можно было бы прийти к формуле (2) и доказать её иначе. Можно заметить, что при подстановке любого полинома $b_n = an^2 + bn + c$ вместо a_n выполнено тождество

$$b_{n+1} = 3(b_n - b_{n-1}) + b_{n-2}.$$

Следовательно, с учётом левой части равенства (1), разумно искать решение в виде $a_n = an^2 + bn + c + d3^n$. Коэффициенты a, b, c, d находим, подставив выражение $a_n = an^2 + bn + c + d \cdot 3^n$ в первые четыре равенства $a_1 = 3, a_2 = 8, a_3 = 27, a_4 = 84$.

Замечание 2. Согласно гипотезе Дирака, общее число атомов во Вселенной — величина порядка 10^{80} . Так что наноманипулятор не сможет долго продолжать свою работу, используя такое количество молекул, как написано в условии задачи.

08. Базовая задача 8 ("наноробот - лентяй")

Условие

Наноробот при изучении молекулы, атомы которой находятся в вершинах правильного тетраэдра, должен побывать, двигаясь в пространстве, на каждой грани и вернуться обратно. Известно, что расстояние между атомами равно 0.14 нм. Какое наименьшее расстояние он при этом может пройти?

(3 балла)

Решение. Будем предполагать, что наноробот побывал сначала на грани ABC в точке E , потом — на грани BCD в точке F , затем — на грани DAB в точке G , и, наконец, на грани ACD в точке H , а затем вернулся в начальную точку.

Утверждение 1. Пусть $KLMN$ четырёхугольник в пространстве, P, Q — середины сторон KL, MN . Тогда справедливо $PQ \leq \frac{1}{2}(KN + LM)$.

Доказательство. Пусть R середина диагонали LN . Тогда $PR = KN/2, RQ = LM/2$. Откуда $PQ \leq PR + RQ = (KN + LM)/2$.

Проведём через DC плоскость, перпендикулярно AB (это плоскость — плоскость симметрии для тетраэдра $ABCD$) и рассмотрим четырёхугольник $E_1F_1G_1H_1$, симметричный $EFGH$ относительно этой плоскости. Вершины E_1 и G_1 останутся на тех же гранях, что E и G соответственно, F_1 попадёт на одну грань с H , а H_1 — на одну грань с F . Периметры четырёхугольников $EFGH$ и $E_1F_1G_1H_1$ равны. Обозначим через E_2, F_2, G_2 и H_2 середины отрезков EE_1, FH_1, GG_1 и HH_1 соответственно. Вершины этого четырёхугольника тоже лежат на гранях тетраэдра, и, согласно утверждению, периметр четырёхугольника $E_2F_2G_2H_2$ не больше периметра $EFGH$. Кроме того, вершины E_2, G_2 будут лежать на медианах граней ABC и ABD , выходящих из точек C и D соответственно.

Исходя из четырёхугольника $E_2F_2G_2H_2$, точно так же построим $E_3F_3G_3H_3$, симметричный ему относительно плоскости симметрии тетраэдра, проходящей через AB , а затем, взяв середины отрезков, соединяющих вершины этих четырёхугольников, лежащих в одной грани получим $E_4F_4G_4H_4$, все вершины которого лежат в объединении двух плоскостей симметрии тетраэдра $ABCD$, проходящих через CD и DT . Таким образом вершины E_4, G_4 лежат на медианах CT и DT граней ABC и ABD , а вершины F_4 и H_4 — на медианах AS и BS граней ACD и BCD .

При этом периметр $E_4F_4G_4H_4$ не превосходит периметр $EFGH$. Значит периметр $EFGH$ больше либо равен $4d$, где d — расстояние между медианами CT и BS .

Далее ищем стандартным образом расстояние между скрещивающимися прямыми CT и BS . Итого

$$P_{EFGH} = 4 \cdot d = 4 \cdot \frac{0.14}{\sqrt{10}} = \frac{0.56}{\sqrt{10}}.$$

Ответ. $0.56/\sqrt{10}$ нм.

Замечание 1. Некоторые участники предлагали выбрать путь из вершины (наноробот побывает на трёх гранях) по перпендикуляру на плоскость основания и обратно. Выше показано, что этот путь не оптимален, что легко проверить простым вычислением:

$$2H = 2 \cdot a \sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{2 \cdot 0.14 \cdot \sqrt{2}}{\sqrt{3}} > 4 \cdot \frac{0.14}{\sqrt{10}}.$$

09. Базовая задача 9 ("водородная мечта")

Условие

Основным препятствием для стационарного и мобильного использования водорода являлось отсутствие эффективных способов его хранения. Хранение водорода в адсорбированном состоянии углеродными нанотрубками решает эту проблему. При изучении одиночной углеродной нанотрубки взаимодействие между молекулами H_2 и атомами C и взаимодействие адсорбированных молекул H_2 между собой описываются с помощью потенциала Леннарда-Джонса 12-6:

$$U(r) = 4\omega \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right),$$

где ω, σ — числовые характеристики, r — расстояние между частицами. Определить для каких неотрицательных значений параметров ω, σ справедливо неравенство:

$$U(r) + U\left(\frac{r}{2}\right) + U\left(\frac{r}{3}\right) + \dots + U\left(\frac{r}{12}\right) < 4\omega \left(\left(\frac{13\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \frac{12^6}{7} \right).$$

(4 балла)

Решение. Используя определение потенциала Леннарда -Джонса 12-6, запишем неравенство из задачи в следующем виде

$$4\omega \left(\sum_{k=1}^{12} \left(\left(\frac{k\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{k\sigma}{r} \right)^6 \right) \right) < 4\omega \left(\left(\frac{13\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \frac{12^7}{7} \right).$$

При $\omega = 0$ неравенство решений не имеет, при $\omega > 0$ сократим на константу 4ω и сгруппируем слагаемые:

$$\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \left(13^{12} - \sum_{k=1}^{12} k^{12} \right) + \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \left(\sum_{k=1}^{12} k^6 - \frac{12^7}{7} \right) > 0.$$

Введем обозначения

$$A = 13^{12} - \sum_{k=1}^{12} k^{12}, \quad B = \sum_{k=1}^{12} k^6 - \frac{12^7}{7}.$$

При $\sigma = 0$ неравенство решений не имеет, при $\sigma > 0$ сократим на положительную константу $\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6$. Докажем, что $A > 0$, $B > 0$. Тогда отсюда будет вытекать справедливость исходного неравенства для любых положительных значений ω и σ .

Из биннома легко вытекает оценка: $(1+n)^{12} > n^{12} + 12n$, $n \in \mathbb{N}$. Продолжим

$$\begin{aligned} 13^{12} &= (1+12)^{12} > 12^{12} + 12 \cdot 12^{12} = 12^{12} + (1+11)^{12} > 12^{12} + 11^{12} + 12 \cdot 11^{11} > \\ &> 12^{12} + 11^{12} + (1+10)^{12} > \dots > 12^{12} + 11^{12} + \dots + 2^{12} + 1^{12}. \end{aligned}$$

Таким образом, доказано, что $B > 0$. Покажем, что $A > 0$. Точнее, докажем $10^6 + 11^6 + 12^6 > \frac{12^7}{6}$, что равносильно $10^6 + 11^6 > \frac{5 \cdot 12^6}{6}$. Используя неравенство $a^2 + b^2 \geq 2ab$ имеем $10^6 + 11^6 \geq 2 \cdot 110^3$. Достаточно доказать неравенство $2 \cdot 110^3 \geq \frac{5}{7} \cdot 12^6$ или $7 \cdot 11^3 \cdot 5^2 \geq 3^6 \cdot 2^8$. Данное неравенство справедливо, т.к.

$$7 \cdot 11^3 \cdot 5^2 = 232925 > 186624 = 3^6 \cdot 2^8.$$

Ответ. Верно при всех положительных значениях параметров.

Замечание 1. На самом деле справедливо асимптотическое равенство

$$\sum_{k=1}^n k^\alpha \sim \frac{n^{\alpha+1}}{\alpha+1}, \quad \alpha > 0, \quad n \in \mathbb{N}.$$

10. Базовая задача 10 ("углеродные мячики")

Условие

Согласно определению IUPAC, фуллерен – это выпуклый многогранник, построенный из атомов углерода. Он состоит из пятиугольников и шестиугольников. Все атомы углерода имеют координацию 3. Для выпуклых многогранников справедлива теорема Эйлера $V - P + G = 2$, V , P , G – это, соответственно, число вершин, ребер и граней многогранника.

1) Докажите, что нельзя построить фуллерен из одних шестиугольников (**1 балл**).

2) Покажите, что у любого фуллерена есть 12 пятиугольных граней (**1 балл**).

3) Докажите, что любой фуллерен содержит четное число атомов (**1 балл**).

4) Особой стабильностью отличаются фуллерены, на поверхности которых пятиугольники не граничат друг с другом (правило изолированных пятиугольников). Какое минимальное число атомов может содержать фуллерен, подчиняющийся правилу изолированных пятиугольников (**2 балла**)?

5) Для изображения фуллеренов на плоскости используют диаграммы Шлегеля. Диаграмма Шлегеля – это проекция трехмерного многогранника на плоскость. Проекция делается из точки, находящейся над центром одной из граней. На проекции видны все атомы и все грани.

Перед вами диаграмма Шлегеля для фуллерена C_{70} .

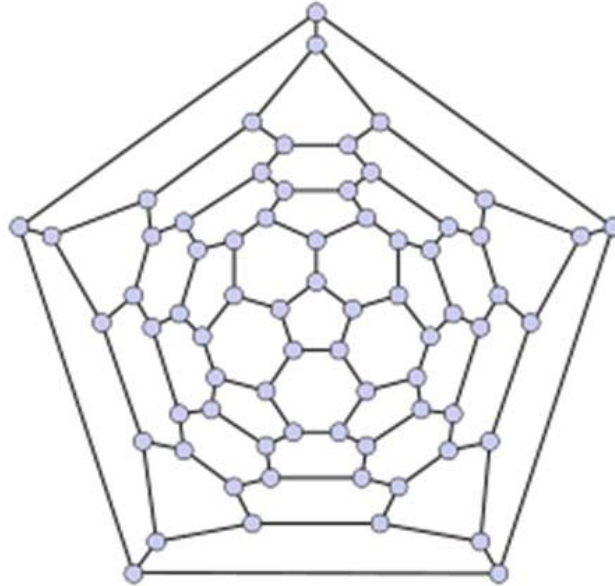


Рис.1

Какой многогранник, состоящий из атомов углерода, изображен на следующей диаграмме Шлегеля (рис.2)? Это – фуллерен? Если – да, то чему равны V , F_5 и F_6 ? Существует ли в этом фуллерене граничащие друг с другом шестиугольные грани? (2 балла)

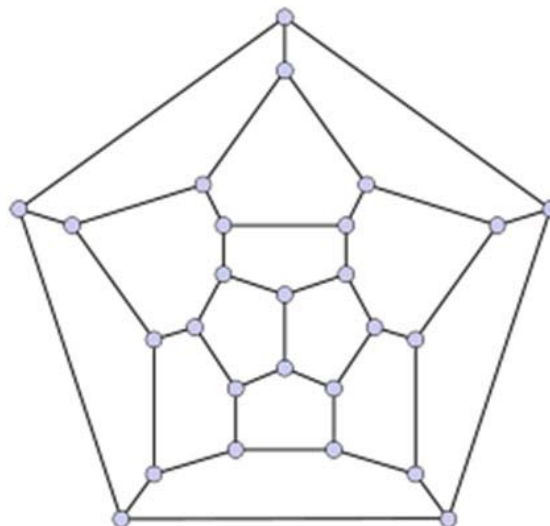


Рис.2

Решение

1) Пусть подобный фуллерен построен и содержит n шестиугольных граней, $F_6=n$.

$$\text{Тогда } \frac{6}{3}n - \frac{6}{2}n + n = 2;$$

Очевидно, что не существует n , при котором данное равенство выполняется. Следовательно, такого многогранника не существует.

2) Обозначим количество пятиугольных и шестиугольных граней, соответственно, Γ_5 и Γ_6 .

$$\text{Тогда } \Gamma = \Gamma_5 + \Gamma_6$$

$$\text{Согласно теореме Эйлера: } \frac{5\Gamma_5 + 6\Gamma_6}{3} - \frac{5\Gamma_5 + 6\Gamma_6}{2} + \Gamma_5 + \Gamma_6 = 2$$

$$\Gamma_5 / 6 = 2, \quad \Gamma_5 = 12$$

3) Число атомов определяется формулой

$$n = \frac{5 \cdot 12 + 6 \cdot \Gamma_6}{3} = 20 + 2 \cdot \Gamma_6.$$

Очевидно, что n – чётно, как при чётных, так и при нечётных Γ_6 .

4) Количество пятиугольников равно 12 (см. вопрос (2)). Фуллерен с минимальным числом атомов состоит только из пятиугольников. Тогда он содержит $5 \cdot 12 / 3 = 20$ атомов углерода. Это C_{20} .

Если пятиугольники изолированы, то у них $12 \cdot 5 = 60$ общих сторон с шестиугольниками. Каждый шестиугольник может граничить с тремя разделёнными пятиугольниками. Таким образом, у нас минимально $60 / 3 = 20$ шестиугольников. Общее количество атомов углерода в таком фуллерене $\frac{12 \cdot 5 + 6 \cdot 20}{3} = 60$.

Речь идет о Бакминстерфуллерене, C_{60} .

5) Это фуллерен C_{26} . Он имеет только пятиугольные и шестиугольные грани. $V=26$, $\Gamma_5 = 12$ и $\Gamma_6=2$. Две шестиугольных грани не граничат друг с другом.

11. «Изомеры» (повышенной сложности)

Условие

Изомерами называют молекулы, имеющие одинаковый элементный состав и молекулярную массу, но отличающиеся друг от друга по химическому строению или пространственной конфигурации. Такие молекулы невозможно совместить одну с другой без разрыва химических связей. Пары изомеров, переходящих друг в друга при отражении, называются зеркальными (оптическими) изомерами.

Модифицированные фуллерены – новый и интересный класс материалов, который уже сейчас вызывает огромный интерес не только у химиков, но и у медиков. Вместе с тем, структура молекул фуллеренов «располагает» для самых разных видов изомерии:

некоторые замещенные фуллерены имеют астрономическое количество изомеров. Поскольку изомерные молекулы часто различны по физическим и химическим свойствам, необходимо уметь оценивать число возможных изомеров.

Рассмотрим фуллерен **A**, имеющий структуру усеченного икосаэдра, – первый представитель некоторого гомологического ряда. Каждый последующий представитель этого ряда может быть получен, если молекулу предыдущего «разрезать» на 2 части, как показано на рис. 1, повернуть одну из них на угол $360^\circ/10$, и встроить между ними слой атомов углерода.

Нанотрубка **X** отличается от фуллерена **A** на n таких слоев-вставок углерода.

1. Сколько и каких изомеров будет у фуллерена **A**, если пометить один из атомов (например, заменив на ^{13}C)? У фуллерена **Б**? У фуллеренов **В**, **Г**, **Д**? У нанотрубки **X**? (3 балла)
2. Сколько и каких изомеров будет у фуллерена **A**, если отметить 2 ближайших соседних атома углерода? У фуллерена **Б**? У фуллеренов **В**, **Г**, **Д**? У нанотрубки **X**? (3 балла)
3. Сколько и каких изомеров будет существовать у **A**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**, **X**, если пометить по одному атому в каждом из торцевых пятичленных циклов? Ответ обоснуйте. (2 балла)
4. Сколько и каких изомеров будет существовать у **A**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**, **X**, если в одном из торцевых пятичленных циклов использовать две разных метки? (1 балл)

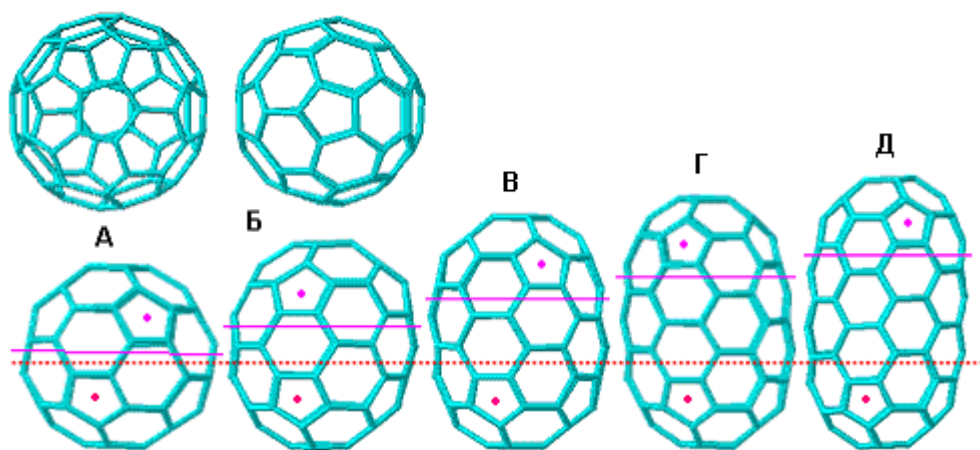


Рис. 1. Построение гомологического ряда. Для фуллеренов **A** и **Б** также показан вид сверху. Точками отмечены 2 пятичленных цикла по краям полусфер, между которыми «наращиваются» одинаковые слои атомов углерода.

Решение

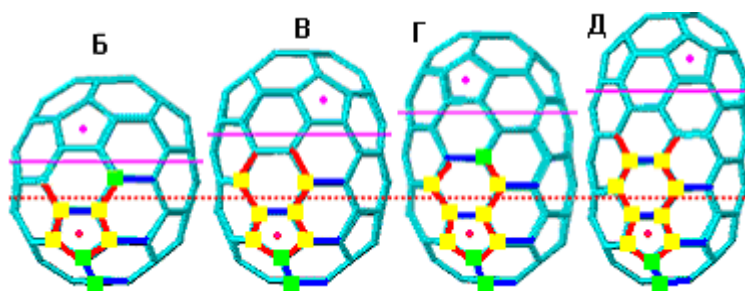


Рисунок – иллюстрация к ответу. Неэквивалентные вершины – зеленые и желтые (последние определяют пары зеркальных изомеров по горизонтали), и неэквивалентные ребра – синие и красные (последние определяют пары зеркальных изомеров по горизонтали).

Число изомеров того или иного фуллерена определяется числом неэквивалентных позиций, которые может занять вводимая метка в структуре молекулы данного фуллерена. Если вводится единичная метка, то мы рассматриваем количество неэквивалентных вершин представленных многогранников, если отмечаются два соседних атома углерода, то необходимо рассмотрение неэквивалентные ребра данных многогранников.

Рассмотрим с этой точки зрения предложенный в условии гомологический ряд. На нижней торцевой пятиугольной грани все вершины и ребра эквивалентны (переходят друг в друга при повороте фуллерена вокруг оси). От этих пяти одинаковых вершин отходят 5 эквивалентных ребер, на окончании которых также лежат эквивалентные вершины. Далее, напротив этих пяти вершин, горизонтально расположены еще пять эквивалентных между собой ребер. Кроме того, эквивалентными между собой будут *любые* пять ребер, лежащих в одной горизонтальной плоскости.

Теперь рассмотрим пятиугольник, отмеченный на рисунке красной точкой. Его «правая» и «левая» стороны не могут быть совмещены ни при каких поворотах молекулы фуллерена, но зато отлично совмещаются, если отразить молекулу в зеркале. Изомеры, содержащие такие метки, являются зеркальными. Далее, как можно видеть из рисунка, все вершины и негоризонтальные ребра, лежащие выше этого пятиугольника и до «середины» молекулы, повторяют эти свойства. Если ребро попадает на центральную (горизонтальную) плоскость молекулы (n нечетное), то лежащие при нем вершины эквивалентны (совмещаются поворотом молекулы в плоскости листа).

1. Как упоминалось ранее, если отметить один из атомов углерода, количество изомеров определяется числом неэквивалентных вершин многогранника.

А – 1 изомер (все вершины одинаковы).

Количество изомеров произвольного гомолога фуллерена **А** складывается из одинакового для всех числа изомеров, отвечающих атомам «полусферы», и числа изомеров, определяемых атомами «вставки».

Для «полусферы» существует **6** изомеров, из которых **4** представляют собой **2** зеркальные пары.

Таблица. Количество изомеров, если отмечен один из атомов углерода

Фуллерен	n	Изомеры «вставки»	Всего	Число зеркальных пар
Б	1	1	7	2
В	2	1*2(зерк.)	8	3
Г	3	1*2(зерк.) +1	9	3
Д	4	1*2(зерк.) +1*2(зерк.)	10	4
Х	n	...	n+6	(n div 2) + 2

где div – целая часть от деления

2. Как упоминалось ранее, если отмечаются два соседних атома углерода, количество изомеров определяется числом неэквивалентных ребер многогранника.

А – 2 изомера (ребра, лежащие на границах пятиугольников с шестиугольниками и шестиугольников с шестиугольниками).

Количество изомеров произвольного гомолога складывается из одинакового для всех числа изомеров, отвечающих атомам «полусферы», и числа изомеров, определяемых атомами «вставки».

Для «полусферы» существует **10** изомеров, из которых **6** представляют собой **3** зеркальные пары.

Таблица. Количество изомеров, если отмечаются два соседних атома углерода.

Фуллерен	n	Изомеры «вставки»	Всего	Число зеркальных пар
Б	1	1	11	3
В	2	1+1*2(зерк.)	13	4
Г	3	1+1*2(зерк.)+1	14	4
Д	4	1+1*2(зерк.)+1+1*2(зерк.)	16	5
Х	n	...	10+((n+1)div2) + 2*(n div 2)	3+(n div 2)

где div – целая часть от деления

3. Торцевые пятиугольники фуллеренов образуют в пространстве пятиугольную призму, если **n** нечетное, и пентагональную антипризму, если четное (см. рис 1 из условия, верхний ряд изображений). Поэтому количество изомеров фуллеренов будет равно количеству «изомеров» аналогично замещенных призмы и антипризмы, соответственно.

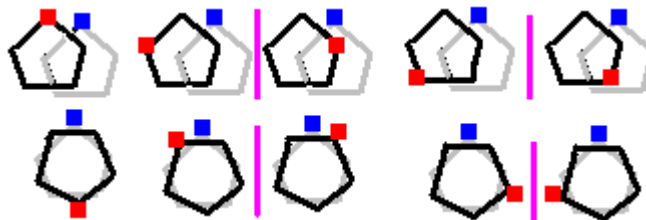


Рисунок – иллюстрация к ответу. Каждый из типов фуллеренов имеет по 5 изомеров, из них 2 пары зеркальных.

4. В данном случае число изомеров перечисленных фуллеренов и углеродной нанотрубки будет равно числу изомеров аналогично «помеченного» пятиугольника, находящегося на конце стержня, поскольку торцевые пятичленные циклы данных фуллеренов равнозначны.

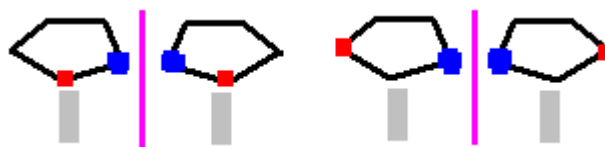


Рисунок – иллюстрация к ответу. Для всех представителей гомологического ряда существует по 2 пары оптических изомеров.

12. «Занимательная стереометрия – от Платоновых тел к фуллеренам и нанотрубкам» (повышенной сложности)

Условие

«Геометрия приближает разум к истине»

Платон

Геометрия и размер фуллерена. Фуллерен **A** имеет структуру, которая получается при

срезании всех вершин некоторого правильного выпуклого многогранника **M** (см. рис. 1) так, что все новые грани представляют собой правильные многоугольники.

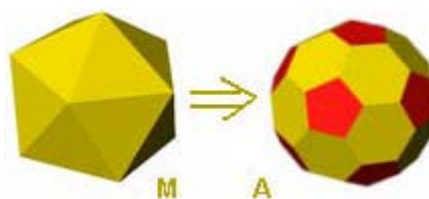


Рис. 1. Многогранник **M** является Платоновым телом и имеет 30 ребер, 12 вершин, 20 граней.

1. Исходя из приведенных данных, выведите формулу фуллера **A**, общее количество ребер и граней, число пяти- и шестиугольных граней **A**. Приведите расчет. **(1 балл)**
2. В фуллеренах каждый атом углерода соединен с соседними атомами одной π -связью и 3 σ -связями. Сколько π -связей и сколько σ -связей содержит молекула **A**? Приведите расчет. **(1 балл)**
3. Размер наночастиц играет важную роль в их способности проникать в биологические объекты. Используя только приведенные данные и школьную тригонометрию, рассчитайте размер фуллера **A**. Принять длину всех C-C связей, равной как в графите, 0,142 нм, размерами атомов пренебречь. Для расчета рассмотреть систему 3-х взаимно перпендикулярных прямоугольников, опирающихся на ребра икосаэдра (см. рис. 2), размером молекулы считать диаметр описанной вокруг **A** сферы. **(5 баллов)**



Рис. 2.

От фуллера к нанотрубкам. Из фуллера **A** возможно вырастить другие «родственные» фуллерены и нанотрубки. Для этого в экваториальную плоскость молекулы **A** последовательно «встраивают» слои углерода, содержащие необходимое количество атомов (см. рисунок 3).

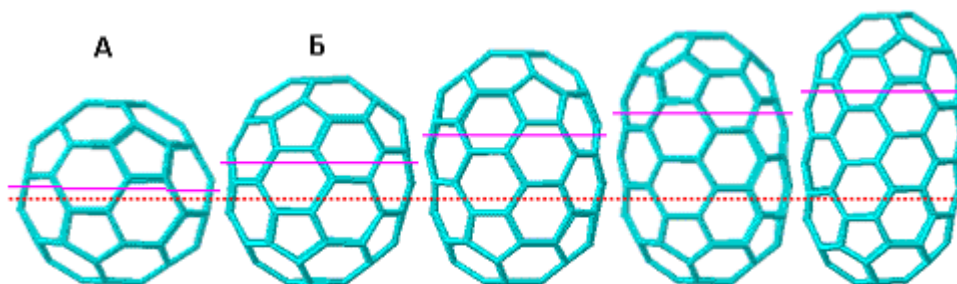


Рис. 3. Конструирование нанотрубки из фуллера **A**. В торцах молекул находятся пятиугольные грани.

4. Рассчитайте формулу фуллера **B**. **(1 балл)** Выведите общую формулу приведенного гомологического ряда. **(1 балл)**
5. Можно условно считать, что первый фуллерен, для которого выполняется условие $L > 100 \cdot D$, является самой короткой нанотрубкой (обозначим ее как **X**). Рассчитайте формулу **X**. Принять, что диаметр молекул при переходе от **A** к **X** не изменяется и длины всех связей одинаковы. **(3 балла)**

Свойства нанотрубок. Стенка любой нанотрубки является свернутым вдоль направления вектора \mathbf{R} листом графита. \mathbf{R} равен векторной сумме $n \mathbf{r}_1$ и $m \mathbf{r}_2$ (r_1 и r_2 задают ячейку графита, n и m – численные коэффициенты, рис. 4).

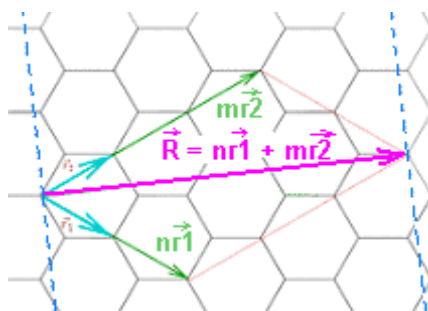


Рис. 4. Нанотрубка как свернутый лист графита. Для получения нанотрубки (n, m) , графитовую плоскость надо разрезать по пунктирным линиям и свернуть вдоль направления вектора \mathbf{R} . В этом примере $n = 2$ $m = 3$.

Различают следующие типы нанотрубок:

- «зубчатые», $n = m$
- зигзагообразные, $m = 0$ или $n = 0$
- спиральные или хиральные нанотрубки (все остальные значения n и m)

Если для трубки $2m + n = 3k$, где k – целое число, то трубка имеет металлическую проводимость, иначе – полупроводник.

6. Найдите (n, m) и определите тип нанотрубки \mathbf{X} . Какой будет ее проводимость? (3балла)

Решение

1. Многогранник \mathbf{M} – икосаэдр.

Количество вершин усеченной фигуры = число ребер икосаэдра*2 = число вершин икосаэдра*5 = 60. Таким образом, формула $\mathbf{A} - \mathbf{C}_{60}$.

Количество пятиугольников совпадает с количеством вершин икосаэдра: **12**.

Количество шестиугольников совпадает с количеством граней икосаэдра: **20**.

Всего граней **32**.

Количество ребер \mathbf{A} по сравнению с \mathbf{M} увеличилось на количество ребер в образовавшихся при срезании всех вершин икосаэдра пятиугольниках: $30 + 12 * 5 = 90$.

2. В образовании каждой связи участвуют по два атома. Значит, σ -связей в фуллерене $60 * 3 / 2 = 90$ (столько же, сколько ребер), π -связей в 3 раза меньше, то есть **30**.

3. Радиус описанной вокруг фуллерена **A** сферы равен **OY** – расстоянию от центра фуллерена до атома углерода в вершине усеченного икосаэдра.

Сначала рассмотрим три перпендикулярных прямоугольника, опирающихся на ребра икосаэдра, как приведено на рис. 2. условия задачи. Эти прямоугольники равны, поскольку их меньшие стороны являются ребрами икосаэдра, а большие стороны являются диагоналями равных правильных пятиугольников, образованных ребрами икосаэдра. Следовательно, перпендикуляр **OX** опущенный из центра **O** на середину грани икосаэдра **BG** равен половине **AC** (большей стороны прямоугольника и, одновременно, диагонали пятиугольника **ABCDE**).

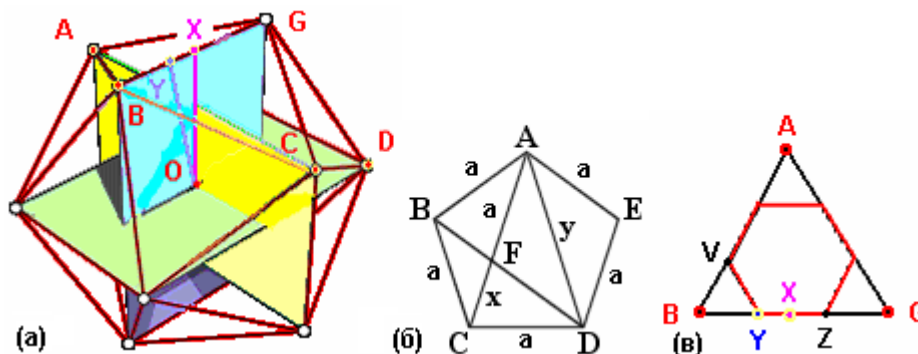


Рисунок – иллюстрация к ответу.

Найдем длину **AC**, для этого рассмотрим пятиугольник **ABCDE**, образованный ребрами икосаэдра.

Сумма углов пятиугольника равна $180^\circ(5-2)$. Угол при вершине пятиугольника $180^\circ \cdot 3/5 = 108^\circ$. Тогда, по теореме косинусов для треугольника **ABC**, диагональ **AC** пятиугольника **ABCDE** равна

$$a \cdot (2 - 2\cos(108^\circ))^{1/2} = a \cdot 2 \cdot \cos(\pi/5) = a \cdot \phi$$

где **a** – длина стороны икосаэдра, ϕ – численный коэффициент (≈ 1.618), широко известный как «золотое сечение».

Также, диагональ **AD** пятиугольника **ABCDE** можно найти из подобия треугольников **CBF** и **DAF** $x/a = a/y$, $y = x+a$; решая систему уравнений, получаем $y = a \cdot (1 + 5^{1/2})/2 = a \cdot \phi$.

Следовательно, **OX** = $1/2 \cdot AD = a \cdot \phi/2$

Теперь рассмотрим треугольную грань **ABG** икосоэдра и образовавшуюся из нее правильную шестиугольную грань фуллерена. Поскольку отрезок **VY** параллелен **AG**, то треугольники **ABG** и **VBY** подобны, и, следовательно, треугольник **VBY** тоже правильный.

Значит **BY** = **YZ** = **ZG** = $a/3$.

Обозначив длину C-C связи (отрезок **YX**) как **z** получаем: **YX** = $z/2$, $a = 3 \cdot z$, и выражая **OX** через **z**, получаем **OX** = $a \cdot \phi/2 = z \cdot 3/2 \cdot \phi$

По теореме Пифагора для треугольника **OYX** находим длину отрезка **OY** – искомый радиус описанной вокруг фуллерена окружности:

$$OY = (OX^2 + YX^2)^{\frac{1}{2}} = ((z/2)^2 + (z \cdot 3/2 \cdot \phi)^2)^{\frac{1}{2}} = z/2 \cdot (1+9\phi^2)^{\frac{1}{2}}$$

Таким образом, диаметр фуллерена будет равен:

$$D = 2 \cdot OY = z \cdot (1+9\phi^2)^{\frac{1}{2}} = 0,142 \cdot (1+9 \cdot (1.618)^2)^{\frac{1}{2}} \approx 0,142 \cdot 4,956 \approx \mathbf{0,704 \text{ нм}}$$

Реальный диаметр составляет 0,71 нм, что неплохо совпадает с расчетом.

4. По рис. 3. из условия видно, что добавление новых атомов углерода происходит по связям, отходящим от двух «вершин» пятичленных циклов одной из «половинок» фуллерена C_{60} . Поскольку вдоль «линии разреза» находится пять пятиугольных граней, то в одном слое «добавляется» 10 атомов углерода.

Таким образом

формула Б – C_{70} ,

гомологи – C_{60+10n}

5. Длина нанотрубки L складывается из длины двух полусфер и длины вставки, кратной числу добавленных слоев (см. рисунок):

$$L = D/2 + n \cdot l + D/2 = D + n \cdot l$$

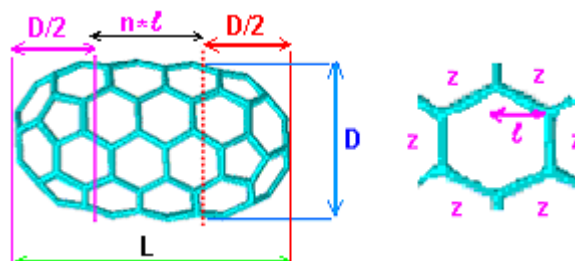


Рисунок – иллюстрация к ответу.

Каждый слой вставки увеличивает длину нанотрубки на l – половину длины малой диагонали правильного шестиугольника (хотя шестиугольник немного согнут, при такой деформации длина малых диагоналей, перпендикулярных направлению изгиба, не изменяется). Длина половины диагонали будет равна $l = z \cdot \sin(60^\circ)$.

По условию имеем: $L > 100 \cdot D$,

значит $D + n \cdot l > 100 \cdot D$

Преобразуем $n > 99 \cdot D / l$ или $n > 99 \cdot (1+9\phi^2)^{\frac{1}{2}} / \sin(60^\circ)$

Тогда получаем $n > \mathbf{566.55}$

Поскольку n – целое, то $n = 567$ (примечание: расчет не по общей формуле, а с использованием округленных значений D приводит к ответу, заниженному на несколько единиц). Таким образом, нанотрубка X имеет формулу $C_{60+10 \cdot 567}$ т.е. C_{5730}

6. В случае нанотрубки X вектор R (см. рисунок.) проходит по большой диагонали шестиугольников, следовательно, $n = m$. Тогда тип нанотрубки – «зубчатая».

Теперь находим $R = 5r_1 + 5r_2$ (см. рисунок, вектор R проходит через 10 атомов), получаем $n = m = 5$, тогда $2 \cdot 5 + 5 = 15$ – делится на 3, следовательно, нанотрубка X имеет металлическую проводимость.

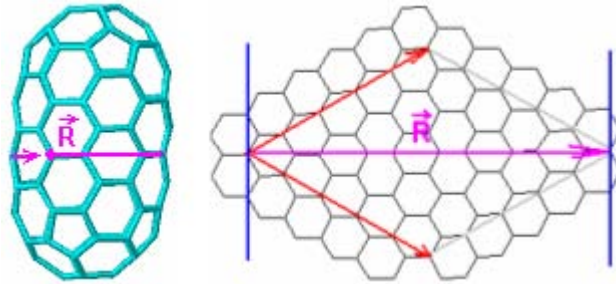


Рисунок – иллюстрация к ответу.

02. Школьники: Биология

01. «Химера» (базовая)

Условие

«Ты уходишь от погонь

Сквозь кордоны, сквозь огонь

Свет в глазах, рычаг в ладонь

Но цель твоя – химера.

Предположим, что это не фрагмент песни известной группы, а иносказательный девиз молекулярных биотехнологов. Рассмотрим и прокомментируем его подробнее.

“Ты уходишь от погонь

Сквозь кордоны, сквозь огонь”

Это означает, что необходимо преодолеть иммунную защиту организма, не убив его при этом. Опишите основные механизмы иммунитета против чужеродных белков и способы защиты от иммунной системы генно-инженерного белка (**5 баллов**)

“Свет в глазах, рычаг в ладонь”

Опишите технику получения простых и сложных белков, начиная от выделения нужного гена и заканчивая селекцией культуры. (**3 балла**)

“Но цель твоя – химера.”

Кто такая химера? (**0,5 балла**). Что такое химера в понятиях рекомбинантного белка? (**0,5 балла**). Являются ли химерами следующие структуры (**по 0,5 балла**):

- Свиной инсулин (для человека)
- Конъюгат антитела и квантовой точки.
- Генно-инженерный белок с Нус-тагом
- Пэгилированный белок
- Мутантные белки с заменой буквы в ДНК
- Мутантные белки сдвигом рамки считывания ДНК.
- Белки с изотопно-мечеными аминокислотами.
- Гликопротеины

Решение

Опишите основные механизмы иммунитета против чужеродных белков и способы защиты от иммунной системы генно-инженерного белка

Иммунитет против белков

Основной механизм защиты организма – выработка антител к чужеродному белку. Белок связывается в комплексы и далее лизируется.

Механизм запуска выработки антител (упрощённый):

- 1) Поглощение белка макрофагом и В-лимфоцитом;
- 2) Активация макрофагом покоящихся хелперных клеток (Т-лимфоциты);
- 3) Размножение активированных хелперных клеток;
- 4) Образование комплекса активированной хелперной клетки и В-лимфоцита (поглотившего белок);
- 5) Созревание В-лимфоцитов, превращение их в плазматические клетки и выработка антител.

Второй механизм – неспецифическое расщепление белка протеазами, присутствующими в крови.

Защита от него.

Как правило, защита состоит в маскировке чужеродного белка, что препятствует запуску механизма наработки антител.

Это может быть:

- 1 ПЭГ-илирование белка (химическое присоединение одной или нескольких молекул полиэтиленгликоля);
- 2 Создание химер, белков почти полностью идентичных белкам организма;
- 3 Укорачивание чужеродного белка до предельно необходимого минимума. К малым молекулам антитела формируются плохо.

Второй способ защиты – применение иммунодепрессантов.

Опишите технику получения простых и сложных белков, начиная от выделения нужного гена и заканчивая селекцией культуры.

Вкратце схема такова:

- Секвенируем ДНК и находим фрагмент, отвечающий за синтез необходимого белка.
- Размножаем нужный фрагмент методом ПЦР и выделяем его.
- Действием рестриктаз и лигаз вставляем ген в плазмиду. (методик много, конкретные примеры – это хорошо, но не обязательно)
- Обеспечиваем проникновение плазмиды в клетку (разными способами, от введения с помощью вируса, до электропорации) В задаче принимались любые разумные способы введения.
- Высеваем культуру на селективные среды. Как правило, среды содержат антибиотики, которые убивают немодифицированные клетки (возможны и иные схемы селекции, например с красителями.)

Кто такая химера?

Мифическое существо с телом козы, головой льва и хвостом дракона (или змеи). Ключевой смысл – в самом вопросе КТО ТАКАЯ ХИМЕРА. Подразумевается не вид животных или организмов, а именно конкретное существо.

Что такое химера в понятиях рекомбинантного белка?

Белок, содержащий естественные или искусственные скомбинированные фрагменты природного происхождения. Обязательное условие – наличие значительного фрагмента идентичного исходному белку организма. Должен производиться системами биосинтеза.

Являются ли химерами следующие структуры

- Свиной инсулин (для человека) – Да. Почти полная идентичность, различие – 1 аминокислота
- Конъюгат антитела и квантовой точки. Нет. Химера – естественное образование, не продукт химического синтеза
- Генно-инженерный белок с His-тагом Да. Полная идентичность структуры плюс довесок нескольких аминокислот
- Пэгилированный белок – Нет. Искусственное образование
- Мутантные белки с заменой буквы в ДНК - Да. Почти полная идентичность (различие в 1 аминокислоту)
- Мутантные белки сдвигом рамки считывания ДНК. - Нет. Сдвиг рамки означает синтез совершенно иной белковой структуры. Исключение – сдвиг на целый кодон.
- Белки с изотопно-мечеными аминокислотами. - Да. Структуры идентичны, а изотопы организм различает плохо и биосинтез идёт (хотя многие аспекты из-за изотопного эффекта различны).
- Гликопротеины – Да, могут являться в зависимости от структуры.

02. «Куда идешь, путешественник?» (базовая)

Условие

Известно, что стволовые клетки на ранних стадиях развития организма, а также клетки определенных типов во “взрослом” организме обладают подвижностью и способны перемещаться на значительные расстояния... и даже мигрировать по всему организму. Визуализация мигрирующих клеток имеет большое значение в биомедицинских исследованиях, однако во многих случаях подобные эксперименты затруднены из-за отсутствия подходящего “маркера” для мигрирующей клетки. Например, флуоресцентные зонды и любые прижизненные красители быстро обесцвечиваются и вытекают из клеток, а также оказывают фототоксическое действие. Таким образом, актуальной задачей является поиск веществ и материалов-маркеров, позволяющих оценивать передвижения клеток.

Клетки каких типов во “взрослом” организме способны к перемещениям на большие расстояния (**1 балл**)? Для чего организму нужна миграция клеток (поясните для всех типов клеток, которые Вы перечислили в первой части вопроса) (**1 балл**). При помощи каких наноматериалов можно исследовать миграцию клеток в эмбрионах, клеточных культурах, срезах тканей и целом организме и какие методы исследования при этом можно использовать (**5 баллов**)? Каким требованиям должны удовлетворять предложенные наноматериалы (**2 балла**)? Для решения каких фундаментальных или прикладных медицинских задач Вы бы использовали предложенные Вами способы исследования миграций клеток (**2 балла**)?

Решение

На большие расстояния перемещаются клетки иммунной системы, функция которых – нахождение чужеродного антигена с последующей активацией систем иммунного ответа. К таким клеткам относятся дендритные клетки, макрофаги. В соединительной ткани постоянно перемещаются фибробласты, формирующие коллагеновые нити. В нервной системе перемещаются клетки микроглии, сползающиеся к местам поражений и воспалений и выполняющие роль иммунных клеток, а также стволовые клетки, которые могут мигрировать к местам поражений для того, чтобы дифференцироваться в нейроны или глиальные клетки.

В эмбриогенезе миграция клеток необходима для формирования тканей и органов.

Обычные флуоресцентные зонды или красители плохо подходят для исследования перемещений клеток, поскольку подобные эксперименты занимают много времени и зонды за это время обесцвечиваются и вытекают из клеток.

В качестве наноматериалов, позволяющих исследовать перемещения клеток в течение длительного времени, можно использовать:

(1) Квантовые точки, по флуоресценции которых можно отслеживать перемещения клетки. Для того, чтобы следить за перемещением одной клетки в культуре или срезе ткани, квантовые точки можно инъецировать в цитоплазму клетки при помощи микроэлектродов. Если необходимо исследовать перемещения нескольких клеток, то в цитоплазму каждой из них можно инъецировать квантовые точки с различными спектральными свойствами, чтобы спектры флуоресценции у каждой клетки были

различными. Метод исследования – конфокальная флуоресцентная микроскопия. Также к квантовым точкам можно “пришить” антитела к поверхностным белкам плазматической мембраны нужного типа клеток. В этом случае инъекция квантовых точек не потребуется.

(2) Наночастицы серебра или золота, к поверхности которых “пришиты” молекулы, нетоксичные для клеток и дающие интенсивный спектр комбинационного рассеяния, многократно усиливающийся на наночастице благодаря плазмонному резонансу. Клетки, обладающие эндоцитозом (макрофаги, дендритные клетки, фибробласты), поглотят НЧ. Для того, чтобы пометить клетки наночастицами избирательно, можно инъецировать раствор с наночастицами серебра или золота в цитоплазму нужной клетки. Перемещения клетки отслеживаются по перемещению сигнала комбинационного рассеяния от молекулы, пришитой к наночастицам, находящимся в цитоплазме клеток. Метод исследования – микро-спектроскопия гигантского (поверхностно-усиленного) комбинационного рассеяния.

(3) Углеродные нанотрубки. Они обладают очень интенсивным комбинационным рассеянием без всякой дополнительной модификации. Клетки с активным эндоцитозом поглотят нанотрубки и в дальнейшем перемещение клеток отслеживается по комбинационному рассеянию от нанотрубок внутри клеток. Метод исследования – спектроскопия или микро-спектроскопия КР.

Для исследования миграций клеток в целом организме можно применять все перечисленные подходы. Затрудняющим фактором будет проникновение возбуждающего света в ткани и флуоресценции или сигнала КР из тканей. В этом случае можно использовать многофотонную систему возбуждения с инфракрасным лазером, обладающим глубокой проникающей способностью. Так, одной группой авторов были опубликованы результаты по исследованию перемещения по телу мыши раковых клеток, помеченных углеродными нанотрубками.

03. «Наномашинки» (базовая)

Условие

В 2005м году впервые была синтезирована наноструктура, получившая название «nanocar» («нано машина») ([Rice University](#) Professor [James Tour](#) group). Структура обладает H-образным «шасси» и 4 «колесами» из фуллерена, однако данная структура лишена двигателя.

Представьте проект *биологического или нанотехнологического* двигателя для nanocar (**3 балла**). Обоснуйте Ваши идеи (**2 балла**).

Примечание: обязательно примите во внимание размеры наноавтомобиля и то, что Вам необходимо весьма реалистично и обосновано соединить в единое целое «шасси» и мотор (отвлеченные рассуждения не слишком Вам помогут решить задачу).

Решение

В качестве двигателя могут выступать ферменты, например аналоги АТФ-синтаз или жгутиковых комплексов некоторых бактерий. Задача творческая, оценивается оригинальность, реалистичность и обоснованность предложенных вариантов.

04. «Солнечное утро» (базовая)

Условие

Однажды чудесным солнечным днем с юным биологом Петей приключилась совершенно невероятная история... Все началось с того, что он внезапно оказался на лодке в море, на голове его красовалась кепка. Осмотревшись, он заметил, что в лодке находился еще один мальчик в точно такой же кепке. Скоро ребята начали различать береговую линию и силуэт очень высокой горы. К берегу кроме них направлялось множество других лодок, они выстраивались в очередь у входа в крытую пристань. Перед входом в пристань путешественникам пришлось немного подождать, поскольку светилась табличка «Только 2 лодки могут войти». Когда ворота снова открылись, лодке Пети и еще одной лодке с двумя мальчиками удалось попасть внутрь, где их встретили 4 работника пристани. Всех попросили покинуть свои лодки и сдать кепки.



Работники пристани соединили 2 лодки вместе и отправили их в боковую дверь, а ребят по очереди посадили в вагончик. Когда Петя ехал в вагончике, он не поверил своим глазам, заметив, что из двери пристани... вылетели 2 соединенные вместе лодки (катамаран?!!)! Через некоторое время вагончик подъехал к подножью горы и остановился. На станции Петю встретил сопровождающий и посадил его в стеклянную кабину. Вдруг синие и красные вспышки света осветили кабину Пети, и в следующее мгновение он оказался на вершине горы. Было очень скользко, а ветер дул с такой силой, что устоять на ногах было практически невозможно. Под порывами сильнейшего ветра на глазах у Пети кого-то сдуло вниз, и в небе появилась яркая красная вспышка.

Петя с трудом удерживался на горе, но тут на помощь пришел спасатель и помог ему добраться до небольшого домика. Когда мальчик немного отдохнул, спасатель отвел его в гараж, где стоял двухместный снегоход, а сам отправился спасать следующего попавшего на вершину горы. Обоих ребят спасатель посадил в снегоход и, указав им дорогу, надел на них кепки, точно такие же как в начале приключения. На снегоходе мальчики спустились к воротам горнолыжного парка. На удивление ребят, кепки сами слетели с их

голов и куда-то унеслись. В парке было 2 пути, которые вели в разные стороны: саночная трасса и горнолыжный спуск. Петя выбрал спуск на горных лыжах, а его попутчик захотел прокатиться на санках. Проехав всю трассу, Петя подъехал к выходу из парка. Там был привязан медный конь, мальчик вскочил на коня и тот понес его, будто знал дорогу. И действительно, конь привез Петю на станцию к подножью другой высокой горы...

О каком известном природном процессе идет речь (1 балл)?

Какая часть этого процесса описана в задаче (1 балл)?

Поясните все происходящие события и назовите природные аналоги участвующих героев (4 балла).

Приведите примеры возможного использования описанного процесса в нанотехнологиях (4 балла).

Решение

В задаче речь идет о фотосинтезе зеленых растений, а именно о фотосинтетическом переносе электронов по фотосинтетической электрон-транспортной цепи от воды до реакционного центра фотосистемы 1. Наш герой Петя представляет собой электрон. Другие мальчики, которые встречаются ему на пути - тоже электроны. Лодка, на которую попал Петя, – это атом кислорода. Два мальчика (два электрона) вместе с кепками (два протона) и лодкой составляют молекулу воды ($2\text{H} + 2\text{e} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$) в хлоропластах. Крытая пристань – это марганцевый кластер кислород выделяющего комплекса (КВК), в котором две молекулы воды разлагаются на 4 электрона (4 мальчика из двух лодок), 4 протона (4 кепки) и молекулу O_2 (две лодки соединяются вместе). 4 работника пристани обозначают 4 атома марганца в КВК. Вагончик обозначает редокс-активный остаток тирозина КВК, который участвует в переносе электронов от КВК к первичному донору P680, молекуле хлорофилла реакционного центра фотосистемы 2 (остановка вагончика у подножья горы). Соединенные вместе лодки, вылетевшие из пристани, – это молекулярный кислород O_2 , побочный продукт фотолиза воды, который выделяется в окружающую среду.

Синие и красные вспышки света, осветившие кабину Пети, символизируют соответствующие области солнечного спектра, где находятся максимумы поглощения хлорофилла. За счет энергии света электрон переходит в возбужденное энергетическое состояние (Петя оказывается на вершине горы). Сильный ветер и скользкая гора обозначают нестабильность возбужденного состояния электрона, а падение с горы символизирует один из путей дезактивации возбуждения – излучение в виде флуоресценции. Независимо от длины волны возбуждающего света, высвечивание квантов флуоресценции всегда происходит с самого нижнего колебательного подуровня возбужденного синглетного состояния. Поэтому флуоресценция имеет красный цвет (красная вспышка, которую увидел Петя при падении мальчика с горы).

Спасатель – это феофитин, промежуточный акцептор электронов. Домик, куда он проводил нашего героя – это пластохинон QA – первичный хинонный одноэлектронный акцептор. Гараж, в котором находится двухместный снегоход – это вторичный хинонный акцептор QB (двухэлектронный акцептор). QA и QB являются связанными хинонами, поэтому они представлены в виде неподвижных строений. В отличие от этого, пластохинон PQ (снегоход), получающий от QB два электрона (Петя и второй мальчик) и переносящий 2 протона (2 кепки), является подвижным переносчиком (PQH₂). Пластохинон PQH₂ обеспечивает транспорт электронов от ФС2 к цитохромному b₆f комплексу (горнолыжный парк). Дважды восстановленный и протонированный пластохинон PQH₂ передает один электрон гему цитохрома f (горнолыжная трасса, выбранная Петей), а второй электрон – на гем низкопотенциального цитохрома b₆L (саночная трасса). При этом оба протона выделяются во внутритилакоидное пространство (обе кепки улетают с голов ребят). Цитохром f восстанавливает пластоцианин, медь-содержащий водорастворимый белок (медный конь). Этот подвижный одноэлектронный переносчик доставляет электрон к реакционному центру фотосистемы 1 (станция у подножья второй горы). В задаче не упоминается о дальнейших приключениях мальчика, который выбрал санки, но следует отметить, что этот электрон, восстановивший гем низкопотенциального цитохрома b₆L, переносится на высокопотенциальный гем b₆H и используется в цикле восстановления молекулы окисленного пластохинона.

Знание особенностей структурной и функциональной организации фотосинтетического аппарата является основой для создания систем, которые могут быть использованы в различных областях нанотехнологии. Например, фотосинтетические пигмент-белковые комплексы (реакционные центры бактерий и высших растений) используются в качестве рецепторного элемента для создания высокочувствительных биосенсоров, детектирующих загрязнение окружающей среды выхлопными газами, гербицидами и тяжелыми металлами. Также, фотосинтетические пигмент-белковые комплексы могут быть использованы для производства водородного топлива и очистки атмосферы от парниковых газов с помощью искусственного фотосинтеза (artificial photosynthesis). В этом случае в качестве светособирающих комплексов (ССК) для фотосинтетических реакционных центров можно использовать квантовые точки, которые в силу своих необычных свойств поглощают свет значительно эффективнее природных ССК.

05. «Маленький и еще меньше» (базовая)

Условие

Живые организмы имеют самые различные размеры, формы. В этом – удивительное разнообразие и великая сила жизни и Природы....

А какие Вам известны самые маленькие живые организмы и какой у них размер (**1 балл**)? Какие факторы ограничивают дальнейшее уменьшение размеров (**1 балл**)? Какие особые эффекты проявляются при малых размерах живых организмов (**2 балла**)? Какие методы могут быть использованы для того, чтобы можно было увидеть эти организмы (**2 балла**)?

Решение

Самые маленькие маленькие клеточные живые организмы – бактерии, среди них самые маленькие – микоплазмы (порядка 100-150 нм). Для поддержания метаболизма и размножения необходимо определенное количество структурных каталитических белков, этим определяется минимальный размер бактерии. Если считать вирусы живым организмами, хотя и не способными к самостоятельному размножению, то они могут претендовать на роль самых маленьких живых организмов – от 20 до 200 нм. Их размеры меньше, т.к. нет необходимости содержать аппарат метаболизма, а только структурные элементы и генетический материал.

Для малых организмов, поддерживающих метаболизм (клеточных) важным является соотношение поверхности клетки к объему, что позволяет поддерживать более интенсивный обмен веществ с окружающей средой. Для визуализации бактерий могут быть пригодны методы световой микроскопии и варианты с повышением разрешения – темнопольная микроскопия и т.п., для организмов размером менее 200 нм подходят методы электронной и атомно-силовой микроскопии.

06. «Чеширский кот» (базовая)

Условие

От улыбки станет всем светлей,

И слону и даже маленькой улитке ☺

Нанотехнология и ДНК. Это словосочетание открывает широкий простор для создания молекулярных конструкций, от самых простых до невероятно сложных. Базовый принцип этого метода – комплиментарность цепей ДНК и возможность их самосборки в строго упорядоченные структуры. **(Что такое комплиментарность? Какое правило её предсказало и что из неё следует? 2 балла)** Сила связывания между разными азотистыми основаниями (далее воспользуемся молекулярно-биотехнологическим жаргоном и назовём их **буквами**) различна. **(Какие основания связываются «крепче»? Почему? 1 балл)** Для создания ДНК конструкций обязательно используют пару специально подобранных праймеров (синтетических цепочек ДНК) или природные гены. Опишите принципы конструирования и предложите структуру праймеров для самосборки “улыбки Чеширского кота” на полных 32 зуба (буквы) и с высунутым “языком”.



Считайте, что на “язык” необходимо 10 букв. (10 баллов)

Остальные пропорции рассчитывайте исходя из масштабов. Как называется этот “язык” в молекулярной биологии? (1 балл)

Можно ли собрать точно эту улыбку из одного праймера? Если да, то укажите структуру, если нет, то укажите причину (1 балл)

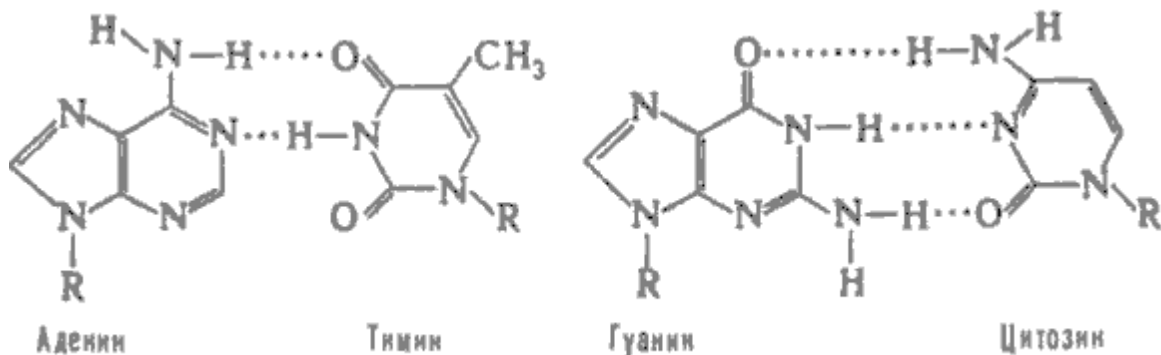
Решение

Что такое комплементарность? Какое правило её предсказало и из неё следует? (2 балла)

Комплементарность в ДНК – это строгое соответствие пар азотистых оснований, позволяющее образовывать двухцепочечные структуры. Следует и объясняется правилом Чарграффа. (равенство количеств букв G и C и A и T соответственно)

Какие основания связываются крепче? Почему? (1 балл)

Крепче связываются буквы G и C. 3 водородные связи в паре C-G и только 2 в A-T



Опишите принципы конструирования и предложите структуру праймеров для самосборки “улыбки Чеширского кота” на полных 32 зуба (буквы) и с высунутым “языком”. (10 баллов)

Длина одного праймера равна 32 буквы, второй на 4 или 6 букв длиннее (смотря кто как намеряет масштаб) Принципы – праймеры строго комплементарны между собой, не обратно симметричны относительно центра и не содержат участков более 4 букв комплементарных внутри праймера (иначе может быть петля) и между праймерами в неправильной ориентации (иначе - полимер) В условиях задачи также недопустима комплементарность, приводящая к дуплексам типа

AAAAAATTTTT 3'

AAAAATTTTT 3'

Решений может быть очень много, все проверяются исходя из этих принципов.

Как называется этот “язык” в молекулярной биологии? (1 балл)

Он называется петля или шпилька.

Можно ли собрать точно эту улыбку из одного праймера? Если да, то укажите структуру, если нет, то укажите причину (1 балл)

Нельзя. В уголках улыбки петли из 1 буквы будут слишком напряжёнными. В петлю войдёт несколько букв и вся структура будет выглядеть так:



07. «Рыбки» (базовая)

Условие

На фотографии представлены рыбки, которые при облучении аквариума «ультрафиолетом» светятся в зеленой области спектра.



Назовите соединение, которое придает рыбкам зеленое свечение? (1 балл) Почему это соединение светится при облучении его ультрафиолетом? (2 балла) Как осуществляется синтез этого соединения и как его вводят рыбкам? (3 балла) С помощью какого нанобиотехнологического метода можно придать рыбкам это зеленое свечение? (2 балла)

Решение

Назовите соединение, которое придает рыбкам зеленое свечение?

Соединением, которое придает рыбкам медака (*Oryzias latipes*) зеленое свечение является зеленый флуоресцентный белок (GFP). Флуоресцентная составляющая окраски трансгенных рыб, то есть эмиссия зеленого излучения (максимум при 509 нм – «нижний» уровень зеленой области видимого спектра), возрастает при освещении рыб (с ослабленной природной пигментацией) ультрафиолетовым светом (безопаснее всего

использовать источник излучения мягкого ультрафиолета "А" (400-320 нм – long-wave ultraviolet), и наблюдать её лучше всего в темноте, когда флуоресценция проявляется в незамаскированном виде, так как хроматофорам просто нечего отражать в видимом нами диапазоне световых волн.

Почему это соединение светится при облучении его ультрафиолетом?

GFP светится при облучении, так как обладает способностью к флуоресценции. Способность GFP к флуоресценции обусловлена его первичной, вторичной и третичной структурой как белка. Белок состоит из 238 аминокислот с молекулярной массой 26,9 кДа. Белок представляет собой типичную бета-складчатую структуру, формирующую «бочонок» или «цилиндр» из 11 поворотов первичной последовательности, внутри которого находится флуорофор. Флуорофор образуется благодаря специфическим реакциям циклизации трипептида Ser65–Tyr66–Gly67 внутренней структуры молекулы. Оболочка цилиндра защищает флуорофор от тушения его флуоресценции компонентами микроокружения.

Как осуществляется синтез этого соединения и как его вводят рыбкам?

Для того, чтобы ввести GFP рыбкам, с помощью методов генетической инженерии (использование вирусных или плазмидных векторов, трансфекции при помощи микроинъекции в икринку) вводят ген белка в геном рыбки, получая таким образом трансгенные рыбки. Затем с помощью селекции «выводят» линию рыбок, несущих ген этого белка. Синтез белка у трансгенной рыбы осуществляется так же, как и синтез всех других белков через процессы транскрипции, трансляции и пострансляционной модификации белка. Для создания трансгенных рыб часто применяют промотор, контролирующий синтез актина. В норме организм интенсивно синтезирует актин и миозин в мышечной ткани, поэтому соответствующие промоторы искусственно связанные с GFP-трансгеном отлично обеспечивают его экспрессию в мышцах.

С помощью какого нанобиотехнологического метода можно придать рыбкам это зеленое свечение?

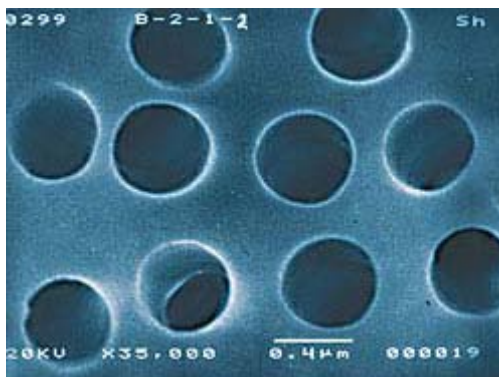
Светящиеся трансгенные рыбки получают с использованием комплекса методов генетической инженерии для получения трансгенных животных.

Для более подробного ознакомления:

- [1] [Как и зачем получили генетически модифицированных рыб? Трансгенные рыбы для развлечения, еды и науки](#)
- [2] [Glowinthedarkfishfortheaquarium](#)
- [3] [О.В. Степаненко, В.В. Верхуша и др., Флуоресцентные белки: физико-химические свойства и использование // Цитология, том 49, №5 \(2007\), 395-420](#)

08. «Мембрана» (базовая)

Условие



На фотографии представлена трековая мембрана (растровая электронная микроскопия, ув. около 35000 раз).

Можно ли с помощью фильтрации плазмы крови при помощи трековых мембран полностью очистить плазму крови инфекционного больного от бактерий или вирусов без изменения ее макромолекулярного состава? **(1 балл)** Какой минимальный диаметр должны иметь поры трековых мембран в этих случаях? **(1 балл)** Обоснуйте свой ответ **(2 балла)**. Может ли использование антибиотиков при лечении инфекционного больного повлиять на выбор трековых мембран с большим или меньшим диаметром пор для фильтрации плазмы крови с целью ее очистки от бактерий? **(2 балла)**

Решение

Можно ли с помощью фильтрации плазмы крови при помощи трековых мембран полностью очистить плазму крови инфекционного больного от бактерий или вирусов без изменения ее макромолекулярного состава?

От бактерий при помощи этой технологии очистить плазму крови без изменения ее макромолекулярного состава теоретически можно, но практически это сложно достижимо. От вирусов очистить плазму крови при помощи трековых мембран без изменения ее макромолекулярного состава нельзя и теоретически.

Какой минимальный диаметр должны иметь поры трековых мембран в этих случаях?

В случае бактерий – 100-150 нм, в случае вирусов – минимальный диаметр пор трековых мембран 20 нм, а теоретически – 10 нм (но макромолекулярный состав плазмы при этом изменится).

Обоснуйте свой ответ.

Технология «очистки» плазмы крови от бактерий, вирусов и патогенных макромолекул и частиц при помощи трековых мембран с диаметром пор 20-70 нм уже применяется в медицинской практике и носит название – каскадная фильтрация плазмы крови или

каскадный плазмаферез, в отличие от обычного плазмафереза, при котором происходит отделение форменных элементов крови, а плазма выбрасывается (мембрана для обычного плазмафереза с диаметром пор 400 нм и изображена на фотографии).

От бактерий при помощи этой технологии очистить плазму крови без изменения ее макромолекулярного состава теоретически можно, т.к. наименьшие размеры бактерий (микоплазмы и L-формы – 150-200 нм) все же значительно больше, чем размеры макромолекул. Тем не менее практически это сложно достижимо, т.к. макромолекулярный состав плазмы крови хотя бы в минимальной степени изменится из-за процессов адсорбции белков и других молекул на трековой мембране и на отфильтрованных бактериях. От вирусов очистить плазму крови при помощи трековых мембран без изменения ее макромолекулярного состава нельзя и теоретически, т.к. размер самых маленьких вирусов, вызывающих инфекции человека (например, диаметр вируса полиомиелита – 10-15 нм) может быть меньше, чем, например, размер липопротеинов низкой и очень низкой плотности (до 20-40 нм) и иммунокомплексов (до 100-150 нм и даже более - но крупные комплексы осаждаются при получении плазмы путем центрифугирования цельной крови).

Может ли использование антибиотиков при лечении инфекционного больного повлиять на выбор трековых мембран с большим или меньшим диаметром пор для фильтрации плазмы крови с целью ее очистки от бактерий?

Может, т.к. некоторые патогенные бактерии (например, вызывающие бруцеллез, некоторые пиелонефриты и некоторые др.) под воздействием агентов, блокирующих синтез клеточной стенки (антибиотиков пенициллинового ряда и циклосерина) могут превращаться в так называемые L-формы, т.е. бактерии, частично или полностью лишённые клеточной стенки, но сохранившие способность к развитию. L-формы могут иметь значительно меньшие размеры (до 200 нм), в отличие от нормальных бактерий (как правило, 1 и более мкм) поэтому они часто проходят через бактериальные фильтры.

Фотография взята с сайта:

<http://www.trackpore.ru/products/product.htm?id=4>

Для подробного ознакомления:

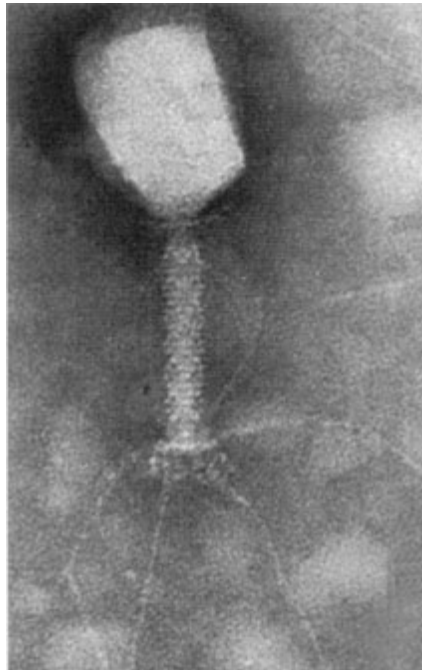
<http://dubna.rosocz.ru/upload/dubna/files/prezentacii/Titkov.pdf>

09. «Штучка» (базовая)

Условие

Назовите нанобиообъект, представленный на фотографии и приведите схему его строения (**2 балла**). Относится ли он к объектам нанотехнологии и почему? (**1 балл**). Можно ли эти объекты использовать в качестве лекарственных средств и если да, то каких заболеваний? (**2 балла**) Каковы преимущества и недостатки этих объектов перед

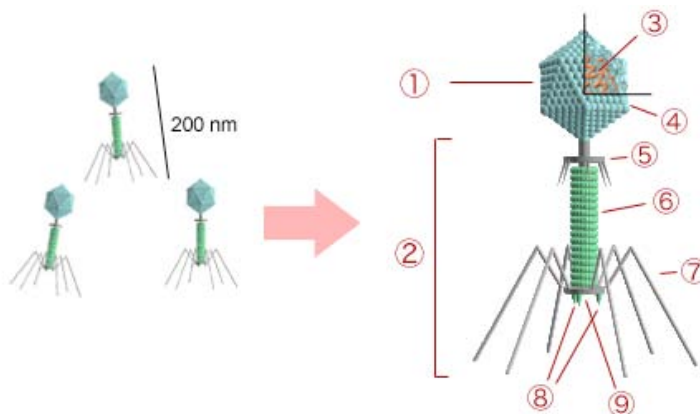
химически синтезируемыми лекарственными веществами как терапевтических средств?
(2 балла)



Решение

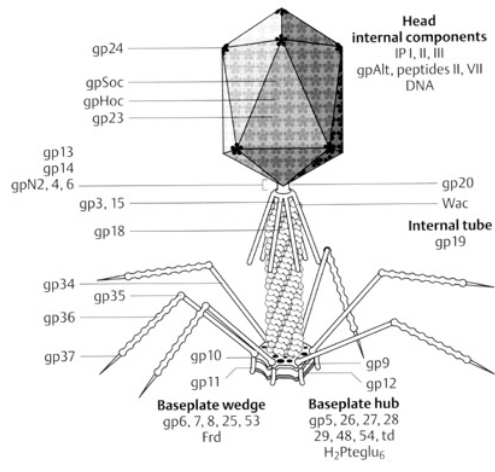
Назовите нанобиообъект, представленный на фотографии и приведите схему его строения.

На рисунке изображен бактериофаг – вирус бактерии, а точнее фаг Т4, инфицирующий кишечную палочку E.coli. Общая схема строения бактериофага (взята с сайта <http://ru.wikipedia.org/wiki/Бактериофаги>):



1 — головка, 2 — хвост, 3 — нуклеиновая кислота, 4 — капсид, 5 — "воротничок", 6 — белковый чехол хвоста, 7 — фибрилла хвоста, 8 — шипы, 9 — базальная пластинка.

Схема строения фага Т4 (взята с сайта <http://www.molbiol.ru/pictures/80837.html>):



Относится ли он к объектам нанотехнологии и почему?

Размеры бактериофагов почти идеально соответствуют размерам нанообъектов – так, головка фага на приведенной фотографии составляет примерно 100 нм в длину и 75 нм в ширину. Причем, такие малые размеры бактериофага, наряду с прочими характеристиками, придают ему принципиально новые свойства – например, возможность инфицировать бактерии. Однако, для того, чтобы относиться к объектам нанотехнологии, бактериофаг должен быть искусственно изменен, например, должен быть изменен его геном с помощью генноинженерных методов, химически модифицирован его белковый капсид и т.п. Бактериофаги активно используются и изучаются в таких «нанотехнологических» дисциплинах, как генная инженерия, молекулярная биология, медицинская вирусология и даже наноэлектроника.

Можно ли эти объекты использовать в качестве лекарственных средств и если да, то при каких заболеваниях?

Можно. Примеры лекарственных препаратов на основе бактериофагов, существующие на фармацевтическом рынке: Дизфаг, Клебсифаг, Колифаг, Протеофаг, Стафилофаг и другие. Бактериофаги в основном используются для лечения инфекционных заболеваний желудочно-кишечного тракта, а также при бактериальном поражении при лечении ран, ожогов, гнойно-септических и гнойно-воспалительных заболеваний уха, горла, носа, дыхательных путей, легких и органов урогенитальной сферы.

Каковы преимущества и недостатки этих объектов перед химически синтезируемыми лекарственными веществами как терапевтических средств?

Преимущества перед антибиотиками:

1. Узкоспецифичность и целенаправленность — каждый штамм поражает только несколько штаммов болезнетворных бактерий.
2. Безвредность для всех остальных бактерий (например, полезных бактерий кишечника) и для многоклеточных организмов (всех клеток человека).

3. Действие по принципу «биологического оружия» - при однократном введении в организм (его не надо принимать его по схеме, как антибиотик) фаг дальше сам размножается в инфицированных бактериях. Когда все бактерии данного патогенного штамма будут уничтожены, бактериофаги не смогут размножиться и их популяция исчезнет сама собой.

Недостатки:

1. Точное установление возбудителя инфекции - только в этом случае можно будет выбрать эффективного фага. Соответственно, трата времени, лабораторных материалов, и привлечение сторонних специалистов.
2. Необходимость в огромном количестве видов бактериофагов — для каждого штамма бактерии нужен особый бактериофаг. Тогда как один антибиотик можно применять против широкого спектра микробов.
3. Необходимость культивирования фагов в лаборатории.
4. Отсутствие чёткой законодательной базы и плохой имидж вирусов в глазах общественности как лекарственных средств.

Фотография взята с сайта:

http://www.molbiol.ru/pictures/list_biochem.html

Этот же сайт может быть использован для более подробного ознакомления.

Для более подробного ознакомления с терапевтической ролью бактериофагов:

<http://www.selnov.ru/publikat.php?aid=374>

10. «Угадайка» (базовая)

Условие

На рисунках 1-3 изображены различные биологические объекты (животные клетки или их фрагменты), при этом в каждой строчке показаны изображения клеток одного типа, но полученные с использованием разных микроскопий. Сделайте предположения о том, какие объекты изображены на рис. 1-3, обоснуйте свое предположение (**5 баллов**). Выскажите гипотезы о том, какими методами были получены изображения и обоснуйте их (**3 балла**). Какие из этих методов позволяют получить наномасштабное разрешение и визуализировать наноструктуры в клетке? (**2 балла**)

Рис.1

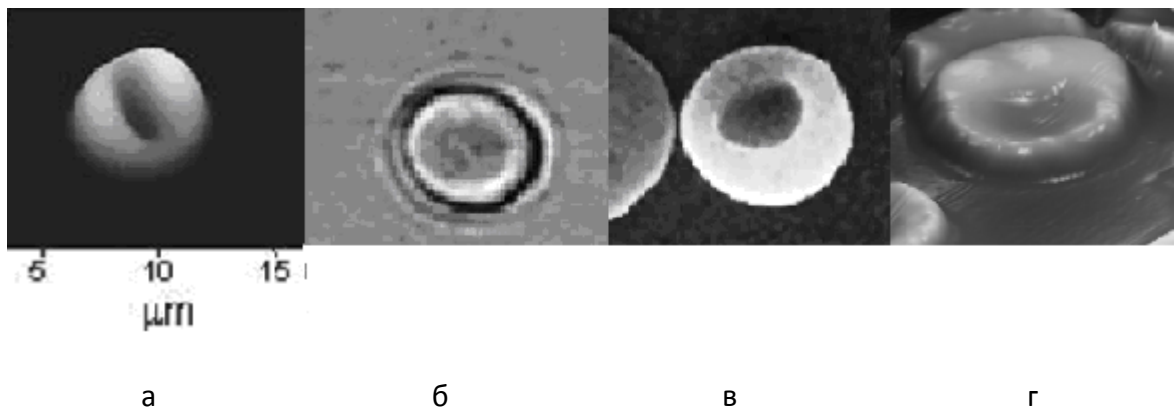


Рис.2

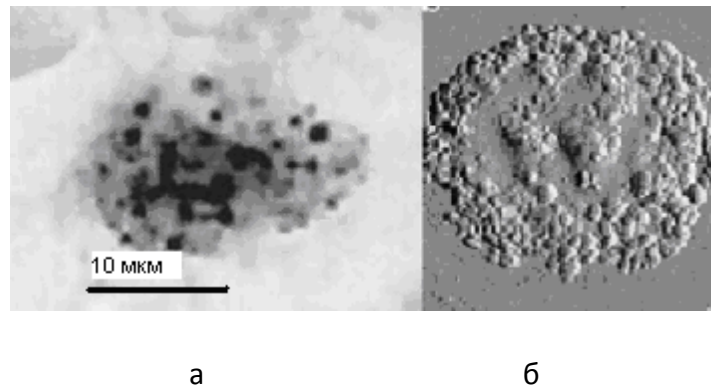
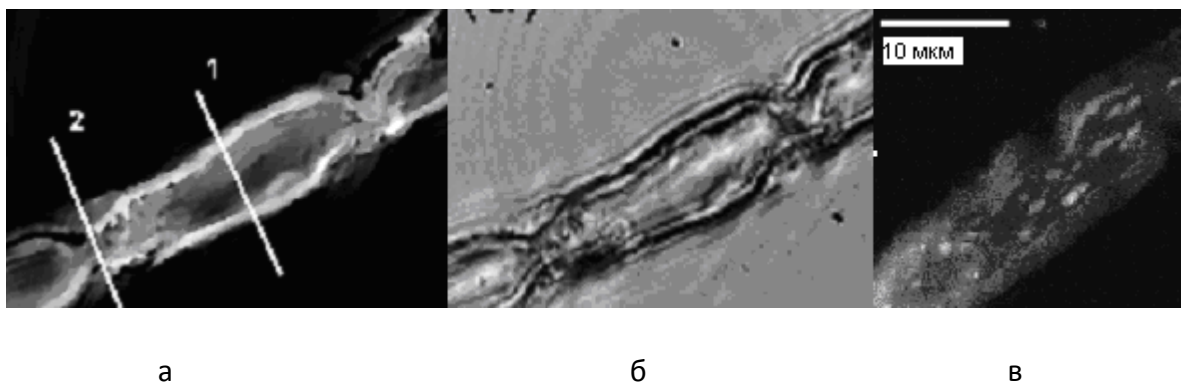


Рис.3



Решение

На рисунках изображены:

Эритроцит – легко узнаваем. Методы, которыми были получены изображения, перечислены слева направо: лазерная интерференционная микроскопия; изображение в отраженном белом свете; атомно-силовая микроскопия; электронная микроскопия.

Тучная клетка с экзоцитозными гранулами, содержащими серотонин. Ответ засчитывается за правильный, если перечислены варианты клеток, способных к эндоцитозу или экзоцитозу. Видно, что у клетки нет отростков, следовательно, это не макрофаг. Изображение слева – просвечивающая электронная микроскопия, справа – АСМ.

Миелиновое нервное волокно. Утонения вдоль волокна соответствуют перехватам Ранье. Отдаленно напоминает клетку сине-зеленой водоросли, однако следует обратить внимание на масштаб (сине-зеленые водоросли меньше по размерам). Крайнее левое изображение получено методом лазерной интерференционной микроскопии. Рисунок в центре – фотография волокна в отраженном свете. На рисунке крайнем справа показано миелиновое нервное волокно, окрашенное флуоресцентным зондом на митохондрии (метод конфокальной флуоресцентной микроскопии).

Методы можно отличить по характеру наблюдаемой картины. Если есть интерференционные кольца – световая микроскопия, отдельные светящиеся (яркие) элементы – флуоресцентная микроскопия. Если изображение клетки четкое с детальными структурами, то скорее всего, была использована атомно-силовая микроскопия. Очень четкое, с множеством деталей изображение скорее всего было получено методом электронной микроскопии.

Если изображение клетки четкое, с резким изменением контраста на границе раздела фаз (граница клетки-раствор), то это какой-то вариант микроскопии с фазовым контрастом (микроскопия темного поля, дифференциальный интерференционный контраст, интерференционная микроскопия и др.)

Для визуализации наноструктур из приведенных методов подойдет зондовая микроскопия (например, атомно-силовая микроскопия) для визуализации структур неживых клеток - электронная микроскопия.

11. «Анализ» (повышенной сложности)

Условие

Поддержание нормальной жизнедеятельности клеток во многом зависит от структуры цитоскелета и функционирования моторных белков, отвечающих за транспорт органоидов по микротрубочкам. Какие спектральные и микроскопические методы и какие наноматериалы можно использовать для исследования свойств различных элементов цитоскелета и для изучения движения моторных белков (**4 балла**)? Для решения каких исследовательских задач Вы бы использовали предложенные Вами подходы (**2 балла**)?

Одни из самых известных нанообъектов - углеродные нанотрубки - обладают рядом интересных свойств. В том числе: характерные полосы спектров комбинационного рассеяния нанотрубок характеризуют их диаметр и наличие дефектов структуры; нанотрубки имеют выраженное двойное лучепреломление, поглощение и испускание ими света также хорошо ориентировано. Как эти свойства можно использовать для исследования клеток и клеточных культур и каким образом (**5 баллов**)?

Решение

Самый простой вариант – для визуализации разных элементов цитоскелета при помощи селективных флуоресцентных зондов или неспецифических флуоресцентных зондов, связанных с антителами к соответствующему элементу цитоскелета. Для длительных исследований перестроек цитоскелета следует использовать квантовые точки, меченные антителами к нужным элементам цитоскелета. Преимущество квантовых точек заключается в их меньшей токсичности для клеток по сравнению с флуоресцентными зондами, а также более стабильная флуоресценция во времени.

Аналогичный подход можно использовать для исследования движения моторных белков, например, кинезина или динеина по микротрубочкам. Квантовая точка метится антителом к моторному белку, а затем при помощи конфокальной флуоресцентной микроскопии исследуется перемещение квантовой точки (моторного белка) в клетке. Так же можно пометить нужный органоид в клетке, например, экзоцитозную везикулу и следить за его перемещением по клетке.

Относительно новый метод для исследования перемещений моторных белков – лазерный пинцет. Динеин или кинезин метится золотой наночастицей, а затем на ней фокусируют несколько инфракрасный лазер. По силе, которую надо приложить для того, чтобы золотая НЧ оставалась неподвижной, можно судить о силе, которую прикладывает моторный белок для перемещения по нанотрубочке. Лазерный пинцет также используют для деформации цитоскелета и исследования влияния структуры цитоскелета на морфологию клеток и клеточные процессы.

Для ответа на часть задачи по углеродным нанотрубкам следует учесть, что:

- Механические деформации и химическая модификация нанотрубок при взаимодействии с цитоскелетом и др. белками клетки будут хорошо видны на спектрах КР. Отсюда – возможность визуализировать напряжения и силы, возникающие в архитектуре цитоскелета, вхождение попадания белков внутрь трубок и т.п.
- Используя методы интерференционной, флуоресцентной и КР-микроскопии позволит визуализировать упорядоченность в расположении нанотрубок и ее зависимость от состояния и активности клеток
- Выращивание культуры клеток или биопленок бактерий на поверхности с включенными нанотрубками выявит механическое воздействие клеток на субстрат, т.к. деформации субстрата приведут к ориентации нанотрубок.

12. «Зеленая слизь» (повышенной сложности)

Условие

При сезонной вспышке заболеваний немалую роль играют вирусные инфекции. **(Опишите жизненный цикл вируса. (2 балла))** Как правило, они быстро распространяются

воздушно-капельным путём. Защитой от заражения может служить марлевая повязка, но её защитный ресурс невелик. Значительно больше ресурс респираторов, особенно специальных моделей. Ещё больше ресурс противогаза, однако непрерывное ношение противогаза более 2-3 часов очень затруднительно. Полную, длительную и достаточно комфортную защиту обеспечивают скафандры с принудительной подкачкой очищенного воздуха. Как правило, для подкачки используется небольшой компрессор и система воздушных фильтров. **(Опишите, какой пористости должны быть фильтры для надёжной защиты от вирусных частиц (1 балл))**. Предложите, как из обычной одежды и препаратов бытовой химии можно сделать скафандр высшей биологической защиты (предположим, что система очистки воздуха имеется) **(2 балла)**

Помимо внешней защиты можно применять и внутреннюю. На вирусы не действуют антибиотики, бессильны и бактерицидные препараты на основе серебра. Тем не менее, вирусы не являются неуязвимыми **(Опишите основные способы (как реальные, так и гипотетические) борьбы с вирусным заражением (5 баллов))**.

Предположим, что вирусное заражение всё-таки произошло. Атакованная клетка работает по вирусной ДНК 30 минут, после чего распадается, высвобождая 20 новых вирусных частиц. Определите, какова должна быть частота заражения новых клеток, чтобы вирус:

- стремительно развивался
- перешёл в хроническую форму
- заболевание угасло.

Для решения предположить, что частица вируса существует в крови одни сутки. **(3 балла)**

Не меньшую опасность вирусы представляют для бактериальных клеток. Попадание даже одной частицы вируса может быстро уничтожить культуру. Предположим, что в культуральную жидкость объёмом 1 л и концентрацией 10^6 клеток/мл попала одна частица. Время, проходящее от заражения клетки до выхода новых частиц, равно 1 час. При распаде клетки выходит 50 частиц, эффективность заражения которыми составляет 20%. Рассчитайте время полного уничтожения культуры. **(2 балла)** Поможет ли против вирусов выращивание клеток на плотных средах типа агара? **(1 балл)**

Решение

Опишите жизненный цикл вируса.

Вирусы бывают РНК и ДНК типов.

Цикл вируса ДНК типа:

1. Закрепление на целевой клетке и её заражение;
2. Встраивание ДНК вируса в геном клетки;
3. Запуск репликации ДНК вируса и производства вирусных белков;

4. Формирование капсида и оболочки вируса. Самосборка вирусных частиц;
5. Гибель клетки и выход молодых вирусных частиц.

Цикл вируса РНК типа:

1. Закрепление на целевой клетке и её заражение;
2. Обратная транскрипция вирусной РНК;
3. Встраивание ДНК вируса в геном клетки;
4. Запуск транскрипции РНК вируса и производства вирусных белков;
5. Формирование капсида и оболочки вируса. Самосборка вирусных частиц;
6. Гибель клетки и выход молодых вирусных частиц.

Как правило, они быстро распространяются воздушно-капельным путём. Защитой от заражения может служить марлевая повязка, но её защитный ресурс невелик.

Значительно больше ресурс респираторов, особенно специальных моделей. Ещё больше ресурс противогаза, однако непрерывное ношение противогаза более 2-3 часов очень затруднительно. Полную, длительную и достаточно комфортную защиту обеспечивают скафандры с принудительной подкачкой очищенного воздуха. Как правило, для подкачки используется небольшой компрессор и система воздушных фильтров.

Опишите, какой пористости должны быть фильтры для надёжной защиты от вирусных частиц.

Логично предположить, что поры фильтра должны быть меньше, чем вирусные частицы. Размеры вирусов составляют 10 – 100 нм. (редко больше) Следовательно, поры должны в пределе иметь размер менее 10 нм.

Предложите, как из обычной одежды и препаратов бытовой химии можно сделать скафандр высшей биологической защиты (предположим, что система очистки воздуха имеется) (2 балла).

Скафандр должен полностью разделять внешнюю воздушную среду и очищенный воздух. Для этого, в идеале, он должен быть полностью газонепроницаем. Но такой скафандр пригоден только для ограниченного температурного диапазона. В реальности достаточно, чтобы скорость просачивания воздуха сквозь ткань была пренебрежимо мала, то есть ткань должна быть плотной. Все края одежды: рукава, штанины, воротник должны плотно прилегать к телу, если они не прилегают, то необходимо вшить резинки. Также должны быть защитные резиновые перчатки и сапоги. Для дополнительного уплотнения ткани её можно пропитать. Самые простые пропитки делаются на основе хозяйственного мыла и, например, железного или медного купороса (лучше, конечно, алюминиевые квасцы, но их добыть несколько труднее). Ткань, пропитанная раствором мыла, опускается в раствор купороса. При этом образуются нерастворимые стеараты железа или меди, которые забивают поры ткани, делают её гидрофобной и значительно уменьшают газопроницаемость. Можно промазывать ткань резиновым клеем, раствором каучука в бензине, раствором поливинилбутираля или другого полимера в подходящем растворителе. Подойдут ПВА, монтажная пена, но ткань, пропитанная ими, становится

жѐсткой. Возможны и другие приѐмы обработки. Понятное дело, после обработки ткань не должна быть мокрой.

Итак, одежда и обувь подготовлены. Осталось изготовить эквивалент шлема. Для этого удобнее всего взять пластиковый щиток станочника (продаются в магазинах) и приклеить к прозрачному забралу полосы плотной ткани. Ткань должна образовывать матерчатый “шлем” и спускаться ниже уровня подбородка не менее чем на 30-35 см. Со спины она должна свисать ниже уровня лопаток также не менее чем на 30 см. Сзади и сбоку можно пришить её к куртке и проклеить шов резиновым клеем. Если лень заниматься шитьѐм, то можно взять вязаную шапку максимального размера, и приклеить её сверху на щиток станочника. После этого её надо будет щедро пропитать для стойкости. Шланг системы подачи воздуха выводится в шлем либо сверху, либо сбоку на уровне глаз. Его поток должен быть направлен на стекло шлема для удаления конденсата. Объѐм фильтруемого воздуха должен превышать потребности дыхания на 30 – 50%. Избыточный очищенный воздух непрерывно выходит из под шлема и предотвращает попадание внутрь заражѐнного.

Опишите основные способы (как реальные, так и гипотетические) борьбы с вирусным заражением.

Реальные:

1. Блокировка обратной транскрипции или работы вирусной ДНК-полимеразы;
2. Интерфероны;
3. Блокировка сорбции вируса на поверхность клетки;
4. Ингибиторы протеаз (блокировка процессинга белков вируса);
5. ЧАС-ы (четвертичные аммонийные основания), разрушение оболочки, но вещества ядовиты;
6. Гипертермия;
7. Блокировка интегрирования ДНК вируса в геном.

Гипотетические:

1. Обманка. В кровь вводится вещество или материал, имеющее высокую аффинность к области вируса, ответственной за закрепление на клетке. Вирусные частицы теряют способность закрепляться и заражать клетки;
2. Управляемый апоптоз (гибель клетки до продуцирования вирусов);
3. Нанороботы;

Определите, какова должна быть частота заражения новых клеток, чтобы вирус стремительно развивался; перешѐл в хроническую форму;- заболевание угасло. Для решения предположить, что частица вируса существует в крови одни сутки.

Для решения начнѐм отсчѐт от хронической формы заболевания. Для этого титр вируса должен оставаться постоянным, то есть в течение суток 1 частица вируса должна заражать 1 клетку. Вероятность 5%. При вероятности заражения более 5% количество вирусных

частиц будет расти и вирус начнёт развиваться. При вероятности менее 5% - вирус исчезнет.

Рассчитайте время полного уничтожения культуры.

Эффективность в 20% означает, что из каждого поколения вирусов полученного от клетки будет заражено 10 новых клеток. Это число растёт в геометрической прогрессии. Общее число клеток – 109. Это значит, что через 9 полных циклов вся культура будет уничтожена. Один цикл – 1 час. Следовательно, потребуется 9 часов. В зависимости от стартовой точки отсчёта к исходу 9 часа будет либо полное заражение культуры (что в принципе эквивалентно уничтожению, так как вылечить заражённую клетку не получится) либо уже полный лизис.

Поможет ли против вирусов выращивание клеток на плотных средах типа агара?

Да частично поможет. Вирусы не способны к самостоятельному перемещению, а агар ограничивает диффузию.

03. Школьники: Физика

01. «Заряженные наночастицы» (базовая)

Условие

Известно, что коллоидные растворы (золи), например, квантовых точек, могут агломерировать, образуя сложные комплексы, состоящие из 2-х и более частиц. Одной из причин такого явления является избыток поверхностной энергии и силы молекулярного притяжения, заставляющие объединяться подошедшие близко друг к другу малые частицы. Для предотвращения агломерации можно сообщать наночастицам заряд одноименного знака, что приведет к их отталкиванию. Какими способами можно зарядить наночастицы в коллоидном растворе (**2 балла**)? Какими могут быть минимальный и максимальный заряд наночастицы (**2 балла**)?

Пусть, например, каждому из образующих золь нанокристаллов кремния (Si), имеющих сферическую форму с радиусом $R=1$ нм, сообщили положительный заряд q , равный по модулю удвоенному заряду электрона. Смогут ли такие частицы образовывать агломераты при столкновении в коллоидном растворе в бензоле при комнатной температуре (**5 баллов**)? Изменится ли результат, если заменить бензол на воду (**3 балла**)? Зависит ли вероятность агломерации от размеров наночастиц (**1 балл**), их концентрации (**1 балла**), от температуры раствора (**1 балл**) ?



Решение

Зарядить наночастицы можно 1) при освещении светом с энергией фотонов, достаточной для фотоэффекта, 2) при обмене зарядом с растворителем, что управляется, в частности, уровнем кислотности среды pH.

Минимальный заряд наночастиц равен по модулю заряду электрона, а максимальный в принципе не ограничен, но на практике редко может превышать 1-2 заряда электрона в электрически нейтральном в целом коллоидном растворе, вследствие динамического равновесия с ионами в растворе.

Столкновение частиц и, как следствие, образование агломератов возможно, если кинетическая энергия их теплового движения превышает потенциальную энергию кулоновского отталкивания. Для сферических нанокристаллов кремния, приняв плотность c-Si равную $\rho=2$ г/см³, можно рассчитать массу $M = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho$ и оценить минимальную скорость V_0 , при которой возможно столкновение:

$$\frac{MV_0^2}{2} + \frac{MV_0^2}{2} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon 2R},$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды.

Тогда для наночастиц с $R=1$ нм и зарядом $q = 2e$ ($e=1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл) в бензоле ($\epsilon=2.3$) получим

$$V_0 = \frac{q}{2\sqrt{2\pi\epsilon_0\epsilon RM}} = \frac{q}{4\pi R^2 \sqrt{\frac{2}{3}\epsilon_0\epsilon\rho}} \approx 155 \text{ м/с.}$$

Среднюю скорость теплового движения V_T оценим из следующего соотношения:

$$\frac{MV_T^2}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура в градусах Кельвина.

Тогда получим $V_T = \sqrt{\frac{3kT}{M}} = \frac{3}{R} \sqrt{\frac{kT}{4\pi R\rho}} \approx 40$ м/с при $T=300$ К, что намного меньше, чем рассчитанное выше значение V_0 , а значит столкновение наночастиц в бензоле и последующая их агрегация маловероятны.

В то же время для коллоидного раствора аналогичных нанокристаллов в воде ($\epsilon=80$) получим $V_0 \approx 26$ м/с $< V_T$, что означает высокую вероятность контакта наночастиц, а, следовательно, их агрегации.

Возможность агрегации, очевидно, зависит от размеров наночастиц и увеличивается с ростом R ввиду более сильной зависимости от данного параметра величины V_0 .

В сильно разбавленных коллоидных растворах в рассмотренном 2-х частичном приближении возможность контакта наночастиц при столкновении не зависит от концентрации частиц. Однако, с ростом последней вероятность столкновения частиц, очевидно, возрастает, а значит и увеличивается вероятность агрегации. Более того, если учесть зависимость эффективной диэлектрической проницаемости от концентрации наночастиц, то с ростом последней вероятность столкновения заряженных частиц может измениться, возрастая, в частности, для нанокристаллов кремния ($\epsilon=12$) в бензоле.

В соответствии с проведенным выше анализом возможность столкновения наночастиц, очевидно, зависит от температуры и возрастает с ростом T , ввиду увеличения V_T , что должно привести к росту вероятности агрегации. В то же время, при повышении температуры агрегаты могут разрушаться за счет теплового движения частиц. Все это приводит к немонотонной зависимости вероятности агрегации от температуры.

02. «Да будет свет!» (базовая)

Условие

В настоящее время известно множество типов источников света. Но мало кто знает, что работу практически любого из них невозможно представить без нанобъектов, наноматериалов или нанотехнологий. Более того, чем более осозанным является использование человеком нанотехнологий для создания источников света, тем более совершенными, универсальными и безотказными они становятся.

Исторически первым источником света для человека было пламя костра. Сидя в пещере около огня, древний человек безучастно наблюдал, как под действием восходящих воздушных потоков наночастицы золы и сажи, образующие дым, переходят в аэрозольное состояние и улечиваются восвояси.

1) Рассчитайте скорость v восходящего воздушного потока, которая необходима для перевода в аэрозольное состояние сферических наночастиц сажи диаметром 100 нм, если μ (коэффициент внутреннего трения частиц) равен 0.72, сила аутгезии F (определяющая оседание частицы) 0.4 Н, коэффициент сопротивления частиц s равен 10^7 , плотность частиц принять равной 1.17 г/см^3 . **(2 балла)**

Примечание: для расчета используйте формулу $v = (2\mu F/\rho c S)^{1/2}$, где S = площадь поперечного сечения частицы.

Следующим поколением источников света стали лампы накаливания, известные у нас как «лампочки Ильича». Действующим началом таких источников света является вольфрамовая нить, которая светится вследствие нагревания от протекающего через нее электрического тока. Срок службы такой лампы невелик. Однако, было обнаружено, что добавление в лампу галогенов (в первую очередь иода) существенно продлевает срок службы источника света и позволяет работать в более «активных» режимах (так называемые галогеновые лампы). Специальные исследования показали, что увеличение срока службы лампы в этом случае происходит благодаря протеканию химических транспортных реакций с участием промежуточно образующихся нанокластерных соединений вольфрама с галогенами.

2) Один из таких нанокластеров имеет состав W_6I_{12} . Экспериментально установлено, что под действием раствора нитрата серебра из этого нанокластера можно осадить только 1/3 от общего количества иода. Предложите строение нанокластера. Учтите, что катион в нанокластере имеет высокосимметричное строение. **(2 балла)**

Главный недостаток ламп накаливания – огромные потери энергии в виде бесполезно рассеивающегося тепла. В качестве альтернативы лампам накаливания можно рассматривать ртутные лампы, в которых источниками светового излучения являются атомы ртути, возбужденные тлеющим электрическим разрядом. Главный недостаток таких ламп – сложность их утилизации.

3) Предложите разумные способы утилизации ртутных ламп с использованием нанотехнологий. Учтите, что предложенный способ должен быть простым, экономически целесообразным и исключать любой риск для экологии (3 балла).

Самые совершенные источники света (светодиодные лампы) работают на основе люминесценции квантовых точек. Их основная особенность заключается в том, что, варьируя размер наночастиц люминесцирующего материала, можно получать излучение с разной длиной волны.

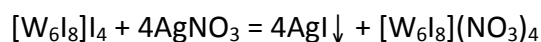
4) Каким цветом будет светить светодиодная лампа на основе квантовых точек селенида кадмия радиусом 3 нм? Для расчета используйте формулу $(E_g)^2 = (E_0)^2 + [2 \times (h/2\pi)^2 \times E_0 \times (\pi/r)^2] / m$,

где E_g – ширина запрещенной зоны для квантовой точки, E_0 – ширина запрещенной зоны для объемного образца, r – радиус нанокристалла (м), m – эффективная масса электрона. Для селенида кадмия $E_0 = 2.88 \times 10^{-19}$ Дж, $m = 1.09 \times 10^{-31}$ кг. (3 балла)

Решение

1) Площадь сечения сфера равна πr^2 . Для наночастиц данного радиуса эта величина составляет $3.14 \times (50 \times 10^{-9} \text{ м})^2 = 7.85 \times 10^{-15} \text{ м}^2$. Тогда по формуле, записанной в условии задачи, $v = (2 \times 0.72 \times 0.4 \text{ Н} / (1170 \text{ кг/м}^3 \times 10^7 \times 7.85 \times 10^{-15} \text{ м}^2))^{1/2} = 79.2 \text{ м/с}$

2) Нанокластер имеет ионное строение $[W_6I_8]^{4+}(I)_4$. Осадить при помощи раствора нитрата серебра можно только внешнесферный иод.



Катион представляет собой октаэдр из атомов вольфрама, над каждой гранью которого располагается атом иода.

3) Принимаются любые разумные способы. В частности, можно рассмотреть вариант дробления компактной ртути на наночастицы с большой площадью поверхности с последующим их распылением в расплавленную серу (так будет обеспечена полнота протекания реакции) с образованием нерастворимого в воде и большинстве кислот сульфида ртути, который, к тому же, можно использовать как компонент красок.

4) Расчет по приведенной формуле дает $(E_g)^2 = 1.468 \times 10^{-37} \text{ Дж}^2$, откуда $E_g = 3.83 \times 10^{-19} \text{ Дж}$. Это соответствует длине волны $\lambda = hc/E_g = 6.62 \times 10^{-34} \text{ Дж} \times \text{с} \times 3 \times 10^8 \text{ м/с} / (3.83 \times 10^{-19} \text{ Дж}) = 5.2 \times 10^{-7} \text{ м} = 520 \text{ нм}$, что отвечает зеленому цвету.

03. «Наносферная литография» (базовая)

Условие

Одним из перспективных методов получения упорядоченных наноструктур является методика наносферной литографии. На первом этапе данной технологии происходит нанесение упорядоченного плотноупакованного монослоя или бислоя наносфер. На втором происходит нанесение маски металла посредством напыления металла сквозь маску из микросфер. На третьем этапе происходит анизотропное травление подложки через получившуюся металлическую маску.

а) Определите латеральные параметры полученных наноструктур при использовании монослоя сфер диаметром d в качестве маски для напыления металла (определить параметры: период структуры, сторона элемента структуры, а также радиусы вписанной и описанной окружностей) **(2 балла)**

б) Определите латеральные параметры полученных наноструктур при использовании бислоя сфер диаметром d в качестве маски для напыления металла (определить параметры: период структуры, сторона элемента структуры, а также радиусы вписанной и описанной окружностей) **(3 балла)**

В одной из модификаций наносферной литографии напыление металла через маску из микросфер происходит не под нормалью к поверхности, а под некоторым углом к нормали.

в) Какой вид будут иметь полученные структуры при напылении металла под углом 45 градусов к нормали, азимутальный угол выберете самостоятельно. **(3 балла)**

г) Найти зависимость основных параметров элементов от угла напыления металла. **(2 балла)**

д) Какие ограничения есть на точность и разрешение технологии наносферной литографии? **(3 балла)**

е) Предложите, какие ещё формы элементов можно получить, используя технологию наносферной литографии **(2 балла)**.

04. «Наноавтомобиль» (базовая)

Условие

В наном мире есть все – даже машины, которые способны перевозить молекулы, кластеры и другие наногрузы или же просто кататься без дела. Представим себе нано-грузовик, у которого роли передней и задней пар колес выполняют одинаковые нанотрубки, закрытые с обеих сторон (см. рис. 1).



Рис. 1 Наногрузовик на наноколесах.

Колеса такого грузовика не являются идеальными цилиндрами. Они состоят из шестиугольников со стороной 0.14 нм, и в поперечном сечении представляют собой не окружность, а правильный N -угольник (см. рис 2).

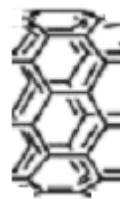


Рис. 2 Сечение колеса ($N = 8$)

При движении грузовик будет все время подпрыгивать, тратя на каждый прыжок энергию mgh , где m – масса грузовика, h – высота прыжка, которая зависит от числа шестиугольников в сечении колеса – N .

Массу нано-грузовика при больших N можно описать формулой:

$$m(N) = m_1 + m_2N + m_3N^2,$$

где $m_1 = 10\,000$ а.е.м., $m_2 = 700$ а.е.м., $m_3 = 25$ а.е.м.

Объясните вид зависимости $m(N)$ (1 балл).

Определите зависимость энергии E , необходимой для одного шага, от N (3 балла).

Определите значение N , для которого затраты энергии на один шаг минимальны, и рассчитайте эти затраты. (4 балла)

Указание. Примите, что при малых углах можно использовать приближенные выражения для тригонометрических функций: $\sin(x) \approx x$, $\cos(x) \approx 1 - x^2/2$.

Решение

1) Постоянная составляющая, m_1 – масса кузова грузовика (с грузом или без него).

Колеса же состоят из двух частей: цилиндрической поверхности и полусфер. Масса цилиндрической части прямо пропорциональна радиусу, а масса полусфер – квадрату радиуса. Т.к. периметр колеса, а следовательно и радиус, пропорционален числу N , то получаем:

m_2N – масса цилиндрической части колеса;

m_3N^2 – масса полусфер;

2) В поперечном сечении колесо наногрузовика представляет из себя правильный N -угольник. Сторона этого N -угольника равна диаметру окружности, вписанной в шестиугольник со стороной $a = 1.4 \text{ \AA}$, или же большей стороне равностороннего треугольника с углом 120° :

$$b = \sqrt{a^2 + a^2 + 2 \cdot a \cdot a \cdot \cos 120^\circ} = a\sqrt{3}$$

При вращении такого колеса, положение его центра совершает колебания от минимальной высоты, равной радиусу окружности, вписанной в N -угольник со стороной b , до максимальной высоты равной радиусу описанной окружности:

$$h_{\min} = r = \frac{b}{2 \operatorname{tg}(\pi / N)} = \frac{a\sqrt{3}}{2 \operatorname{tg}(\pi / N)}$$

$$h_{\max} = R = \frac{b}{2 \sin(\pi / N)} = \frac{a\sqrt{3}}{2 \sin(\pi / N)}$$

Следовательно высота прыжка равна:

$$h = h_{\max} - h_{\min} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \left(\frac{1}{\sin(\pi / N)} - \frac{1}{\operatorname{tg}(\pi / N)} \right) = \frac{a\sqrt{3}(1 - \cos(\pi / N))}{2 \sin(\pi / N)}$$

$$E = mgh = \frac{(m_1 + m_2N + m_3N^2)[1 - \cos(\pi / N)]ga\sqrt{3}}{2 \sin(\pi / N)}$$

3) Для нахождения минимума решим уравнение:

$$\frac{dE}{dN} = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dN} &= \left(\frac{(m_1 + m_2 N + m_3 N^2)[1 - \cos(\pi/N)] g \alpha \sqrt{3}}{2 \sin(\pi/N)} \right)' = \\ &= \frac{(m_2 + 2m_3 N)[1 - \cos(\pi/N)] g \alpha \sqrt{3}}{2 \sin(\pi/N)} + \frac{(m_1 + m_2 N + m_3 N^2)(\sin^2(\pi/N) - \cos(\pi/N)[1 - \cos(\pi/N)]) g \alpha \sqrt{3}}{2 \sin^2(\pi/N)} \cdot \left(-\frac{\pi}{N^2} \right) = \\ &= \frac{(m_2 + 2m_3 N)[1 - \cos(\pi/N)] g \alpha \sqrt{3}}{2 \sin(\pi/N)} - \frac{\pi (m_1 + m_2 N + m_3 N^2)[1 - \cos(\pi/N)] g \alpha \sqrt{3}}{2 N^2 \sin^2(\pi/N)} = 0 \end{aligned}$$

Далее используем асимптотические формулы для тригонометрических функций:

$$\frac{(m_2 + 2m_3 N) \frac{\pi^2}{2N^2} g \alpha \sqrt{3}}{2(\pi/N)} - \frac{\pi (m_1 + m_2 N + m_3 N^2) \frac{\pi^2}{2N^2} g \alpha \sqrt{3}}{2N^2 (\pi/N)^2} = 0$$

$$\frac{(m_2 + 2m_3 N) \frac{\pi^2}{2N^2}}{2(\pi/N)} - \frac{\pi (m_1 + m_2 N + m_3 N^2) \frac{\pi^2}{2N^2}}{2N^2 (\pi/N)^2} = 0$$

$$\frac{(m_2 + 2m_3 N) \pi}{4N} - \frac{\pi (m_1 + m_2 N + m_3 N^2)}{4N^2} = 0$$

$$\frac{m_2 + 2m_3 N}{N} - \frac{m_1 + m_2 N + m_3 N^2}{N^2} = 0$$

$$\frac{-m_1 + m_3 N^2}{N^2} = 0$$

Найдем N:

$$N = \sqrt{\frac{m_1}{m_3}} = \sqrt{\frac{10000}{25}} = 20$$

Найдем энергию:

$$E \ddot{\alpha} = \frac{\left(\frac{10000 + 700 \cdot 20 + 25 \cdot 20^2}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 10^{-3} \hat{e} \hat{\alpha} \right) [1 - \cos(\pi/20)] \cdot 9.8 \frac{\dot{I}}{\hat{e} \hat{\alpha}} \cdot 1.4 \cdot 10^{-10} i \cdot \sqrt{3}}{2 \sin(\pi/20)} = 5.2 \cdot 10^{-33}$$

05. «Наноплавучесть» (базовая)

Условие

Всем известно, что тела, плотность которых больше плотности окружающей среды, падают под действием силы тяжести, понижая потенциальную энергию. Однако для наночастиц это не всегда справедливо. Представим себе взвесь кварцевого песка в воде.

Плотность кварца $\rho_k = 2.1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, то есть более чем в два раза превышает плотность воды $\rho_v = 1.0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Предположим, для определенности, что взвесь налита в сосуд емкостью 0.5 л и высота столба жидкости составляет $h_b = 10 \text{ см}$, а песчинки имеют форму шариков. Предположим, что радиус песчинок $r_c = 0.5 \text{ мм}$. Если эту взвесь взбаламутить, добиваясь равномерного распределения песчинок в объеме, а потом оставить в покое, то за доли секунды все песчинки окажутся на дне сосуда. Причиной этого, конечно же, будет сила тяжести, действующая на частицы. С другой стороны, когда сферические частицы под действием силы тяжести двигаются сквозь жидкость, они испытывают сопротивление (сила вязкого трения). Сила трения $F_{тр}$ описывается законом Стокса

$F_{тр} = 6\pi\eta v$, где v – скорость движения частицы, а η – вязкость жидкости (для воды $\eta \approx 0.9 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$).

Оказывается, результат действия различных сил на частицы в жидкости сильно зависит от размера частиц. Ниже приведены времена оседания песчинок разных размеров.

Таблица 1. Времена оседания песчинок в сосуде емкостью 1 л с высотой столба жидкости 10 см в зависимости от радиуса песчинок

Радиус песчинок	0.5 мм	50 микрон	5 микрон	0.5 микрона	50 нм	5 нм
Время оседания	150 мс	15 с	25 мин	42 ч	около 6 месяцев	48 лет

Вопрос 1. Объясните, почему при уменьшении радиуса частицы в 10 раз время оседания таких частиц на дно сосуда возрастает в гораздо большее число раз. **(2 балла)**

Вопрос 2. Напишите формулу, описывающую зависимость времени оседания частицы от ее радиуса. **(3 балла)**

Вопрос 3. Во сколько раз будут отличаться времена оседания песчинок при уменьшении их радиуса с 1 микрона до 25 нм? **(1 балл)**

Вопрос 4. Как Вы думаете, имеют ли физический смысл времена оседания песчинок, приведенные в двух последних столбцах таблицы 1? Ответ обоснуйте. **(2 балла)**

06. «Нанопунктуация» (базовая)

Условие

Что такое точка, знают все. А что такое квантовая точка? Это – полупроводниковый нанокристалл, в котором движение зарядов ограничено по трем измерениям в пространстве. В объемном полупроводниковом материале существует валентная зона и зона проводимости, отделенные друг от друга запрещенной зоной. Если энергия электрона увеличивается, он переходит в зону проводимости, а в валентной зоне

появляется дырка. В квантовой точке вместо зон существуют дискретные уровни, и ширина запрещенной зоны (E_g) в этом случае есть разница энергий высшего заполненного и низшего свободного электронных уровней.

1) Качественно изобразите энергетическую зонную диаграмму для объемного полупроводника и для квантовой точки. На обоих рисунках отметьте запрещенную зону (**2 балла**).

2) Что такое дырка? (**1 балл**).

Установлено, что для квантовых точек длина волны люминесценции и ширина запрещенной зоны связаны соотношением:

$(E_g)^2 = (E_0)^2 + [2 \times (\hbar/2\pi)^2 \times E_0 \times (\pi/r)^2] / m$, где E_g – ширина запрещенной зоны для квантовой точки, E_0 – ширина запрещенной зоны для объемного образца, r – радиус нанокристалла (м), m – эффективная масса электрона. Для селенида кадмия $E_0 = 2.88 \times 10^{-19}$ Дж, $m = 1.09 \times 10^{-31}$ кг.

3) Что такое люминесценция? (**1 балл**)

4) Рассчитайте, чему равна длина волны люминесценции (в предположении, что она отвечает ширине запрещенной зоны) для кристалла радиусом 1 см, 1 нм (**2 балла**).

5) Какой минимальный размер квантовой точки соответствует люминесценции в видимом диапазоне? (**1 балл**) Необходимые для решения задачи данные найдите самостоятельно.

Один из способов получения наночастиц селенида кадмия – это взаимодействие олеата кадмия $Cd(C_{17}H_{33}COO)_2$ и триоктилфосфинселенида $SeP(C_8H_{17})_3$ в среде дифенилового эфира $(C_6H_5)_2O$. Реакцию проводят при нагревании до $200^\circ C$ в течение 5 минут в атмосфере аргона, после чего охлаждают до комнатной температуры. Полученные квантовые точки селенида кадмия осаждают ацетоном.

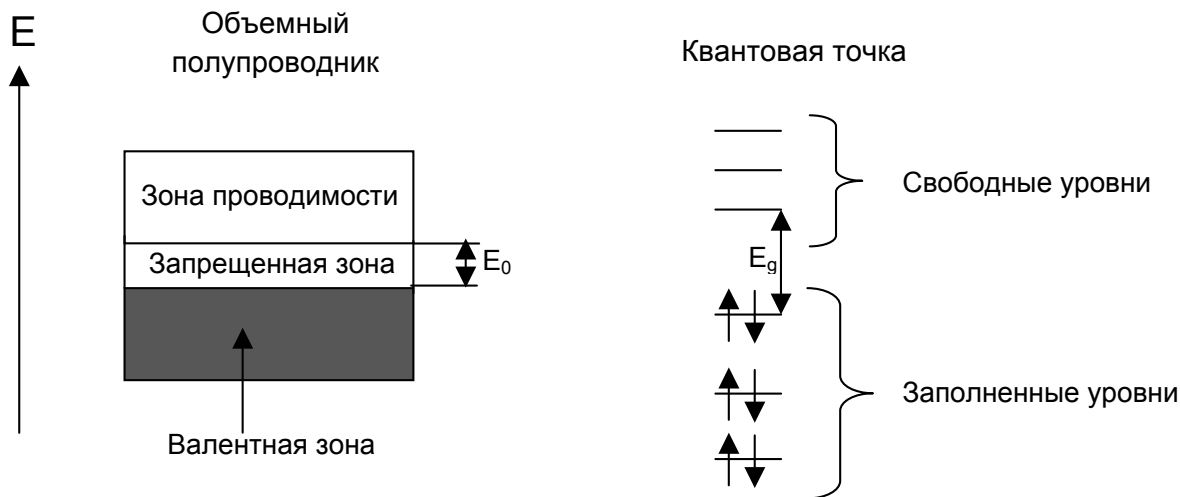
6) Напишите уравнение реакции получения квантовых точек по указанной выше методике (**1 балл**).

7) Зачем для протекания реакции нужны такие специфические условия (атмосфера аргона, реагенты, растворители)? Может проще слить горячие водные растворы солей кадмия и подходящего селенида? (**3 балла**).

8) Где, по-вашему, могут применяться (или уже применяются) квантовые точки на основе селенида кадмия? (**2 балла**).

Решение

1)

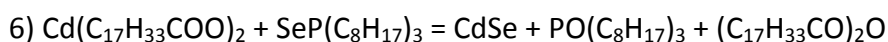


2) Дырка – возбужденное квантовое состояние многоэлектронной системы, характеризующееся тем, что одно из одноэлектронных состояний свободно (из физической энциклопедии). Дырка – точка, откуда ушел электрон и которую можно представить как квазичастицу с положительным зарядом, равным заряду электрона (попростому).

3) Люминесценция – это излучение атомов, молекул, ионов и других более сложных частиц, возникающее в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного в нормальное состояние.

4) Очевидно, что для кристалла радиусом 1 см добавка, связанная с квантовым поведением, будет пренебрежимо мала, в этом случае $E_g = E_0 = 2.88 \times 10^{-19}$ Дж. Для кристалла радиусом 1 нм по формуле получаем $E_g^2 = 8.29 \times 10^{-38} + (6.26 \times 10^{-68}) / (1.09 \times 10^{-31}) = 8.29 \times 10^{-38} + 5.74 \times 10^{-37} = 6.57 \times 10^{-37}$ Дж² (все расчеты приведены в единицах СИ). Отсюда $E_g = 8.1 \times 10^{-19}$ Дж.

5) Видимый свет имеет диапазон 400-750 нм. Чем меньше длина волны, тем больше энергия, тем меньше радиус наночастицы. То есть минимальный размер наночастицы будет отвечать люминесценции света с длиной волны 400 нм, что отвечает энергии $E_g = h\nu = hc/\lambda = (6.62 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}) \times (3 \times 10^8 \text{ м/с}) / (4 \times 10^{-7} \text{ м}) = 4.97 \times 10^{-19}$ Дж. Преобразуя выражение для нахождения E_g , получим $r^2 = (E_0 \times h^2) / [2 \times (E_g^2 - E_0^2) \times m] = 1.26 \times 10^{-85} / 3.58 \times 10^{-68} = 3.52 \times 10^{-18} \text{ м}^2$, откуда $r = 1.88 \times 10^{-9}$ м или 1.88 нм.



7) Атмосфера аргона нужна для предотвращения окисления исходных и конечных продуктов. Растворитель выбирается высококипящим и инертным по отношению к квантовым точкам. Нагревание в ходе синтеза необходимо для получения хорошо закристаллизованных одномерных квантовых точек. Реагенты подбираются таким образом, чтобы обеспечить растворимость в соответствующем растворителе и исключить химическое взаимодействие с ним. Также реагенты должны быть удобными в получении и хранении, а также иметь как можно большую молекулярную массу (тогда при заданной погрешности взвешивания можно взвесить компоненты с большей точностью). Предложенный во второй части вопроса способ совершенно неприемлем.

а) Температура кипения воды на 100°C ниже, чем оптимальная температура синтеза.

б) Как известно, соли кадмия заметно гидролизуются по катиону и имеют кислую реакцию среды, а селениды - по аниону, следовательно, их растворы имеют щелочную реакцию. При сливании растворов произойдет взаимоусиливающийся гидролиз. А если учесть, что реакцию предлагается проводить в кипящей воде, а при сливании растворов произойдет разбавление каждого из них, то, вспоминая, что нагревание и разбавление как раз существенно ускоряют гидролиз, можно точно утверждать, что основными продуктами реакции в этом случае будут бесполезный гидроксид кадмия на дне сосуда и ядовитый газообразный селеноводород в лаборатории.

8) Квантовые точки на основе селенида кадмия уже сейчас широко используются в следующих областях:

а) в светодиодных лампах с основными характеристиками, на порядок превосходящими традиционные лампы накаливания и ртутные лампы;

б) в качестве компонентов чувствительных сенсорных устройств, так как интенсивность люминесценции квантовых точек чувствительна к наличию минимальных количеств паров некоторых веществ (амины, арены) и минимальных количеств некоторых бактерий, в том числе и вредоносных;

в) Квантовые точки селенида кадмия, легированные магнитными компонентами (например, железом) позволяют сместить люминесценцию в ближний ИК-диапазон, где слабо поглощают вода и гемоглобин. Это используется в магнитно-резонансной томографии внутренних органов и тканей.

07. «Как работает туннельный микроскоп» (базовая)

Условие

Сканирующая зондовая микроскопия является одним из наиболее мощных методов изучения объектов нанотехнологии. Первым из зондовых микроскопов был сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). СТМ позволяет получать замечательные изображения отдельных атомов.

Работа СТМ основана на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер в вакууме между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле. Это схематично изображено на рис.1. Эффект туннелирования имеет квантовую природу и заключается в следующем. Существует отличная от нуля вероятность того, что частица (например – электрон) преодолет потенциальный барьер даже в том случае, когда ее полная энергия (остающаяся при этом неизменной) меньше высоты барьера. В СТМ зонд подводится к поверхности образца на расстояния в несколько ангстрем и образуется туннельно-прозрачный потенциальный барьер, величина которого определяется, в основном, значениями работы выхода электронов из материала зонда и образца. При приложении разности потенциалов между зондом и

образцом между ними начинает течь электрический ток, вызванный туннелированием электронов.

Несмотря на то, что эффект туннелирования наблюдается только для квантовых объектов, для анализа работы СТМ часто можно обойтись без квантовой механики. При качественном рассмотрении барьер можно считать прямоугольным (см. рис. 1, на котором форма искажена из-за наличия разности потенциалов между зондом и образцом). При этом эффективная высота барьера ϕ^* равна средней работе выхода материалов зонда ϕ_3 и образца ϕ_0 : $\phi^* = (\phi_3 + \phi_0)/2$. Для оценок и качественных рассуждений часто пользуются следующей упрощенной формулой для плотности туннельного тока j_T , протекающего между двумя проводниками, разделенными вакуумным туннельным барьером:

$$j_0 = j_0 \exp\left(-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m_y \phi^*} \Delta\right) \quad (1)$$

где j_0 – постоянная, зависящая от разности потенциалов между проводниками, $h = 6.6 \cdot 10^{-34}$ Дж · с – постоянная Планка, m_y – масса электрона, ϕ^* – эффективная высота туннельного барьера (в энергетических единицах, например в эВ).

Конечно, на самом деле на атомных масштабах острие зонда СТМ и тот участок образца, который изучается, выглядит совсем не так, как это показано на рис.1. Куда ближе к реальности картина, показанная на рис.2 и учитывающая атомную структуру вещества.

Вопрос 1. Туннельный ток течет через любой атом зонда, рядом с которым расположен атом образца. Острие зонда СТМ на самом деле состоит не из одного атома, а из нескольких. Тем не менее, СТМ очень часто дает возможность разрешать отдельные атомы. Почему так получается (1 балл)?

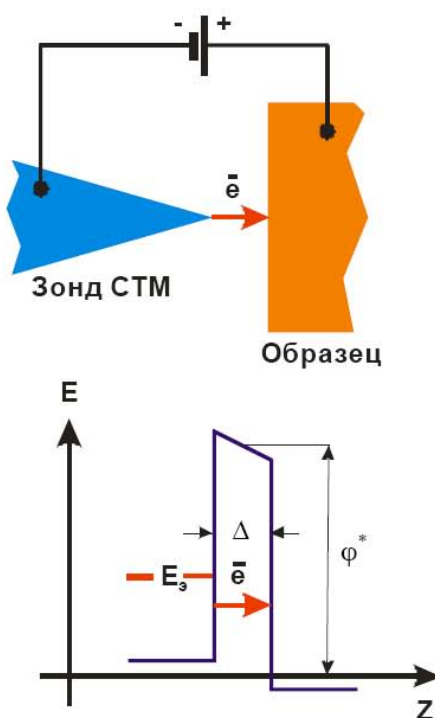


Рис.1. Схема, иллюстрирующая принцип работы СТМ за счет туннелирования электронов через потенциальный барьер: E – энергия, $Eэ$ – энергия туннелирующих электронов, Z – пространственная координата, Δ – ширина и ϕ^* – эффективная высота туннельного барьера.

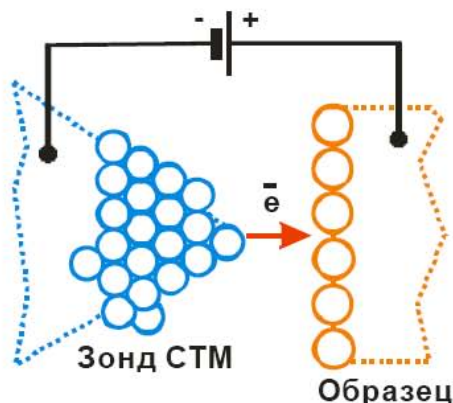


Рис.2. Схематическое изображение атомной структуры участков конца зонда и поверхности образца, между которыми происходит туннелирование при работе СТМ.

Часто для того, чтобы зонд СТМ был «хорошим» и позволял увидеть отдельные атомы он просто должен заканчиваться одним атомом (как это показано на рис.2).

Вопрос 2. На основании формулы (1) докажите, что в случае, если высота туннельного барьера 5 эВ, напряжение на зонде 10 мВ, расстояние от конца зонда до поверхности 5 Å а точность измерения туннельного тока 10 %, СТМ позволит увидеть, что несколько атомов на поверхности находятся глубже, чем остальные на 0.5 Å. Предполагается, что зонд СТМ «хороший» (2 балла).

Поскольку в основе работы СТМ лежит явление туннелирования, то в получаемых данных содержится информация не только о рельефе, но и об электронной структуре поверхности образца, например о работе выхода электронов.

Вопрос 3. Предложите способ измерения локальной эффективной высоты туннельного барьера с помощью СТМ (1 балл).

Вопрос 4. Предложите способ измерения с помощью СТМ локальных работ выхода электрона для зонда и образца в том случае (2 балла).

08. «Волны де Бройля» (базовая)

Условие

Однажды двое юных друзей-нанотехнологов задались простым, на первый взгляд, вопросом: как связана частота волны де Бройля ω свободной частицы с волновым

вектором k ? Они решили вывести нужную формулу, но каждый из них действовал своим способом.

Первый рассуждал так. Запишем известную формулу связи (циклической) частоты с периодом: $\omega = 2\pi/T$. Выразим период через длину волны и скорость: $T = \lambda/v$. Получается:

$$\omega = 2\pi/T = 2\pi v/\lambda \quad (1)$$

Далее применим соотношение де Бройля для импульса и длины волны: $\lambda = h/p$. Подставим это в (1), после чего учтём, что $\hbar = h/2\pi$, и умножим числитель и знаменатель дроби на массу частицы m . Затем применим определение импульса $p = mv$ и связь импульса с волновым вектором $\hbar k = p$. Получается цепочка равенств:

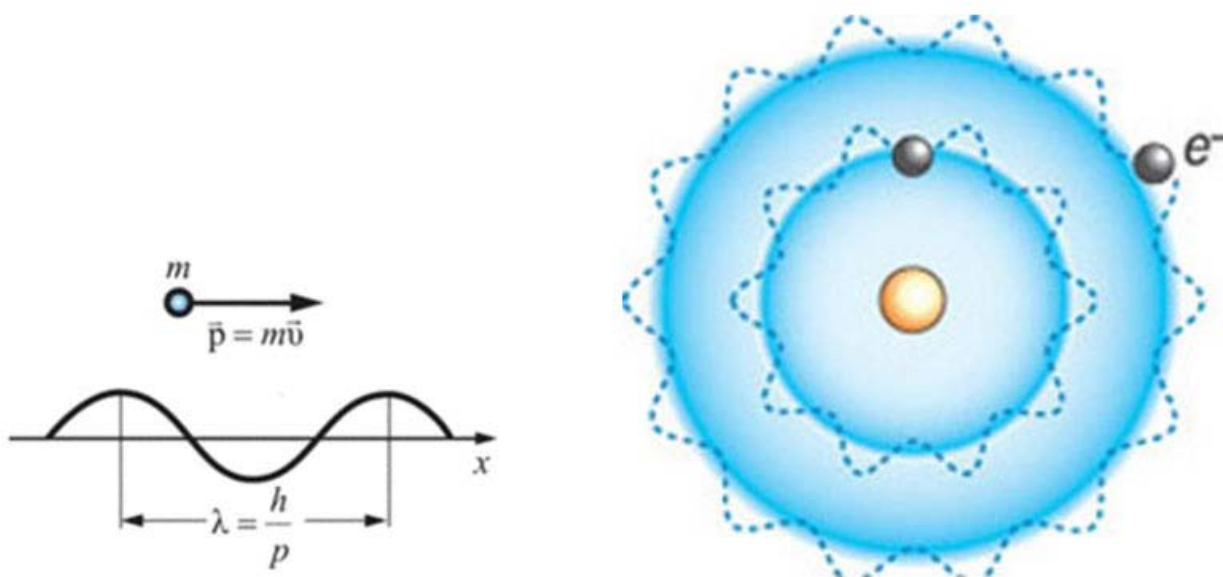
$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi v}{\lambda} = \frac{2\pi v p}{h} = \frac{p v}{\hbar} = \frac{p m v}{\hbar m} = \frac{\hbar^2 k^2}{\hbar m} = \frac{\hbar k^2}{m}, \quad (2)$$

что и является искомой связью.

Второй друг рассуждал по-другому. Энергия и частота связаны соотношением $E = \hbar\omega$. Энергия в случае свободной частицы равна $E = p^2/2m$, а импульс равен $p = \hbar k$. Из двух последних равенств получаем, что $E = \hbar^2 k^2/2m$. Учитывая, что $p = \hbar k$, имеем: $\hbar\omega = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$. Отсюда следует ответ:

$$\hbar\omega = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m \quad (3)$$

К удивлению друзей, их результаты (2) и (3) отличаются в 2 раза. Почему? Найдите ошибку в рассуждениях (или ошибки, если их несколько) и выведите правильную формулу для связи частоты и волнового вектора. (5 баллов)



Решение

В этой задаче кажущееся противоречие возникает из-за того, что в рассуждениях первого друга перепутаны понятия фазовой и групповой скорости. В записанных им формулах

фигурирует фазовая скорость v_ϕ и групповая скорость v_{gr} , но он не различал эти скорости и обозначал их одной и той же буквой v . Из-за этого возникла «завуалированная» ошибка.

В формулу связи периода с длиной волны входит фазовая скорость: $T = \frac{\lambda}{v_\phi}$, поэтому в

формуле (1) также стоит фазовая скорость: $\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi v_\phi}{\lambda}$.

В то же время в выражении для импульса фигурирует групповая скорость: $\vec{p} = m\vec{v}_{gr}$.

Поскольку фазовая и групповая скорости электрона не равны друг другу, в цепочке равенств (2) присутствует ошибка (нарушение равенства обозначено восклицательными знаками):

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi v}{\lambda} = \frac{2\pi v p}{h} = \frac{pv}{\hbar} = \frac{pmv}{\hbar m} \neq \frac{\hbar^2 k^2}{\hbar m} = \frac{\hbar k^2}{m}, \quad (2)$$

Слева в числителе стоит произведение импульса на массу на фазовую скорость, а справа в числителе стоит квадрат импульса, и эти выражения не равны друг другу. Поэтому формула, полученная первым другом, не верна.

Второй друг получил правильную формулу (3) для связи частоты с волновым вектором, приводимую в ряде учебников. Однако, он тоже допустил неточность в рассуждениях. Дело в том, что в формуле $E = \hbar\omega$ фигурирует полная энергия, а второй друг записал выражение $E = \frac{p^2}{2m}$, представляющее собой кинетическую энергию в нерелятивистском приближении. Если быть более точным, то для полной энергии следует записать релятивистское выражение:

$$E = mc^2 = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} \quad (**)$$

где m_0 – масса покоя электрона, а m – его полная масса. Раскладывая правую часть (**) в ряд Тейлора, имеем:

$$\hbar\omega = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} + \dots$$

где многоточием обозначен ряд из слагаемых более высокого порядка малости. Учитывая, что $p = \hbar k$, имеем:

$$\omega = \frac{m_0 c^2}{\hbar} + \frac{\hbar k^2}{2m_0} + \dots \quad (3')$$

Таким образом, частота и волновой вектор связаны формулой (3'), которая отлична от формулы (3) второго друга. Отличие заключается в присутствии большого слагаемого в

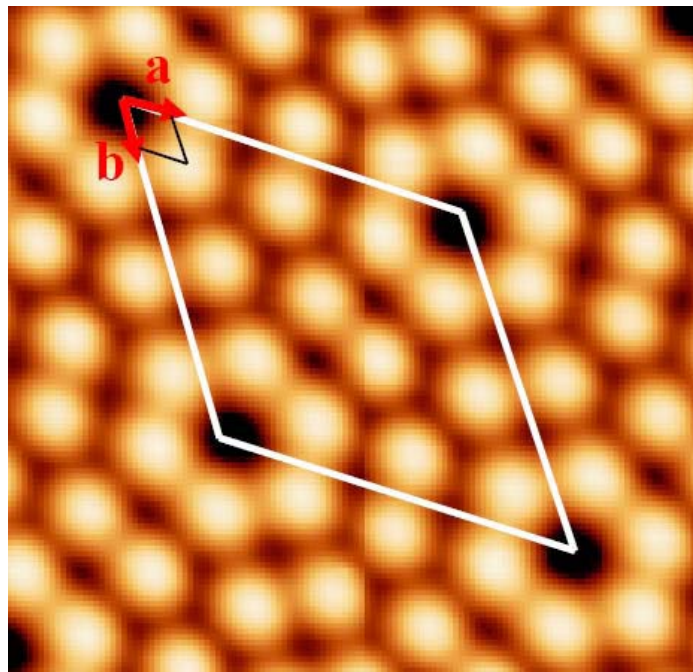
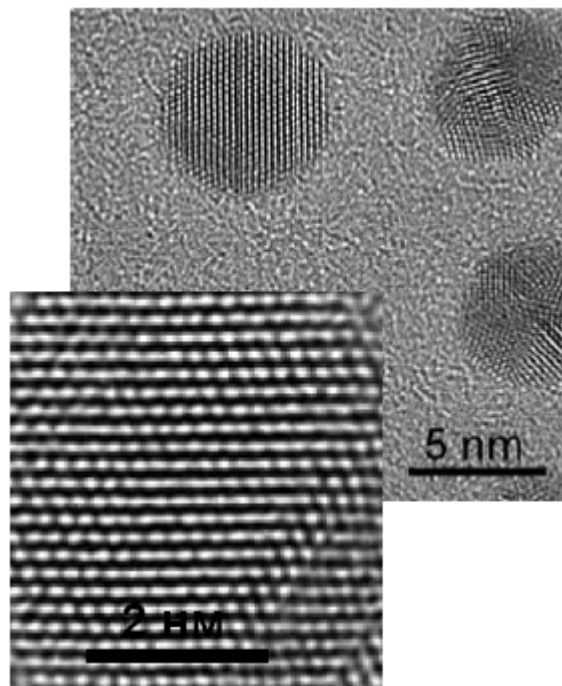
правой части, соответствующего энергии покоя, и поправками, которые в нерелятивистском пределе можно считать малыми (обозначены многоточием). Однако, на практике частота волны де Бройля электронов не измеряется напрямую в экспериментах, а измеряется лишь *разность частот*, соответствующая разности энергий. Поэтому частоту волны де Бройля можно, как и энергию, отсчитывать не от абсолютного нуля, а от произвольного нулевого уровня. Это позволяет выбрать за начало отсчёта частоты величину $\frac{m_0 c^2}{\hbar}$. Тогда в нерелятивистском приближении справедлива формула, полученная вторым другом:

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (3)$$

09. «Атомы – не шарики!» (базовая)

Условие

На сегодняшний день хорошо известно, что в микромире (а точнее, на атомных масштабах длин) законы классической физики перестают работать, и на смену им приходит квантовая механика. В силу соотношений неопределённостей Гейзенберга, точное расположение или границы какого-либо объекта в пространстве определить невозможно. Бесмысленно говорить о точном местонахождении электрона в атоме, а также о границе атома. Можно, конечно, говорить об орбиталях и электронной плотности, однако эта плотность есть в действительности амплитуда вероятности обнаружить электрон в окрестности некоторой точки в элементарном акте измерения, а не непрерывное распределение плотности заряда. Но почему же тогда на многих изображениях микро- и наноструктур, получаемых с помощью микроскопов разных типов (АСМ, ПЭМ, СЗМ, СТМ), атомы выглядят как шарики или «сгустки» материи? Какое обстоятельство, общее для разных типов микроскопии, позволяет формировать изображения, которые вы видите на рисунках? (4 балла)



Решение

Для начала разъясним более подробно, в чём состоит предложенный «парадокс». Напомним, в чём заключается концепция корпускулярно-волнового дуализма:

«Всем микрообъектам присущи как волновые, так и корпускулярные свойства. Их движение в пространстве должно описываться волновой теорией. Соответствующее волновое поле распределено в пространстве. Однако при измерении микрочастица регистрируется в некоторой точке пространства как единое целое со всеми присущими этой частице характеристиками (массой, зарядом, энергией и т.п.). Результат измерения носит вероятностный характер; предсказать, где будет обнаружена частица с достоверностью единица, вообще говоря, невозможно. Можно говорить лишь о вероятности того или иного события и эта вероятность, в конечном

счете, определяется волновым полем, которое описывает движение частицы в пространстве.

Такую формулировку можно найти, например, в лекциях профессора физического факультета МГУ А. М. Попова.

Если говорить упрощённо, то «измерение» представляет собой в некотором смысле *мгновенную фотографию*, на которой электрон (или какая-то другая частица) фиксируется как одна точка в пространстве, как точечная частица с характерными для неё массой, зарядом и другими характеристиками. Поэтому, казалось бы, на «фотографиях» микромира мы должны увидеть не сплошное «электронное облако», а отдельную точку или несколько точек, положение которых определяется случайно с некоторым распределением вероятностей. Почему мы видим непрерывное облако? Ответ достаточно прост: в реальности мы имеем дело не с мгновенной фотографией, а с «фотографией с большой выдержкой». Как вы знаете, мгновенных фотографий (в буквальном смысле этого слова) не бывает, это лишь идеализация, а реальная фотография всегда имеет конечную выдержку (конечное время формирования изображения). Реальное «измерение» – это в нашем случае взаимодействие атома с зондом микроскопа (в сканирующей зондовой микроскопии), или с внешним электронным пучком (в просвечивающей электронной микроскопии). Не вдаваясь в детали взаимодействия атома с измерительным прибором, можно выделить общее свойство микроскопов всех рассматриваемых в данной задаче типов: *характерное время, за которое формируются изображения (те, которые вы видели на картинках), много больше характерного атомного времени, поэтому такие изображения формируются статистически в результате огромного множества взаимодействий атома с микроскопом*. Например, в просвечивающей электронной микроскопии изображение формируется множеством электронов электронного пучка, которые взаимодействуют с атомами исследуемого образца и затем регистрируются приёмником. Каждый электрон в отдельности несёт мало информации и не может сформировать картинку. То же самое можно сказать и про другие типы микроскопии. В атомно-силовой микроскопии изображение формируется в результате обработки большого числа колебаний кантилевера, но даже период одного колебания (которое уже представляет собой весьма сложный процесс) много больше, чем характерное атомное время. Поэтому измерение потенциала взаимодействия кантилевера с атомом представляет собой «съёмку с большой выдержкой», и сам этот потенциал формируется статистически из элементарных актов электромагнитного взаимодействия, которое, с точки зрения квантовой теории поля, представляет собой обмен квантами электромагнитного поля – фотонами.

Что такое характерное атомное время и как его можно оценить? Это время, за которое фаза волновой функции (волнового поля, о котором говорилось выше), описывающей электронную оболочку атома, успевает измениться на величину порядка 2π . Говоря упрощённо, это время, за которое в атоме успевают произойти существенные изменения. Если электрон обнаружен в некоторой точке (точнее, в достаточно малой окрестности точки), то волновое поле, описывающее этот электрон, локализуется (сосредотачивается)

внутри этой окрестности. Для того, чтобы волновое поля снова «расплылось» и заняло весь характерный объём атома, требуется время порядка атомного. Оценить атомное время можно по формуле

$$t_{at} \approx \frac{\hbar}{E_{at}} \quad (*)$$

где $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка с чертой, E_{at} – характерная энергия электрона в атоме (взятая по модулю). Формулу (*) можно получить из соотношения неопределённостей Гейзенберга, записанного для энергии и времени:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$$

Её можно получить также из тех соображений, что фаза волновой функции содержит в себе слагаемое ωt , где ω – циклическая частота, и поэтому фаза изменяется на 2π за время

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi\hbar}{E}$$

Характерную энергию электрона можно оценить как энергию электрона в основном состоянии простейшего атома – атома водорода. Эта величина носит название *ридберг* (обозначается Ry) и равна $E_{at} = Ry = 13,6$ эВ = $2,18 \cdot 10^{-18}$ Дж. Подставляя это значение в формулу (*), получаем оценку для атомного времени:

$$t_{at} \approx 5 \cdot 10^{-17} \text{ с.}$$

Очевидно, что это чрезвычайно малое время по сравнению со временем формирования изображений, данных в качестве примеров в условии задачи. Для сравнения, максимальная частота колебаний кантилевера имеет порядок нескольких мегагерц, что соответствует периоду колебаний $T \sim 10^{-6}$ с. В сканирующей электронной микроскопии изображение формируется в результате множества взаимодействий электронов с образцом и матрицей приёмника, каждое из которых имеет длительность, большую, чем атомное время. Отметим также, что минимальная длительность лазерного импульса имеет порядок нескольких фемтосекунд, что также много больше атомного времени.

Примерные критерии оценки решения:

1. В решении присутствует главная идея (о том, что время измерения много больше атомного, «фотография с большой выдержкой»), присутствуют пояснения: от 1 до 2 баллов.
2. Дана какая-либо оценка характерного атомного времени или отношения атомного времени ко времени измерения, или другая аргументация: +1 балл.

3. Есть понимание концепции корпускулярно-волнового дуализма: +1 балл. Утверждение о том, что электрон «размазан в пространстве», не вполне корректно, и за него даётся +0.5 балла.

10. «Такой неправильный закон Ома» (базовая)

Условие

В 1825-1827 годах Георг Симон Ом открывает свой знаменитый закон, который связывает силу тока, протекающего через проводник, и напряжение, приложенное к концам проводника, через некий коэффициент - проводимость (или сопротивление). Эта зависимость с достаточно высокой точностью соблюдается для объёмных проводников.

Однако недавно исследователям-физикам удалось измерить с помощью туннельного микроскопа вольт-амперную характеристику контакта вольфрамовой проволоки диаметром 1 нм с золотой подложкой. Экспериментальные данные приведены в таблице.

Таблица с полученными экспериментальными данными.

U, mV	I, mkA	U, mV	I, mkA
7,5	0,37	361,1	22,29
22,7	0,83	374,3	23,67
45,4	1,74	385,6	25,23
68	2,66	397	26,61
92,7	3,58	412,1	27,8
111,5	4,59	421,6	29,45
149,3	6,33	431	30,92
160,7	7,25	442,3	32,39
173,9	7,89	455,6	33,76
192,8	8,81	470,7	35,5
200,4	9,45	480,2	36,97
207,9	9,91	493,4	38,35
225	11,2	502,8	39,08
243,9	12,48	514,2	40,28
260,9	13,76	523,6	41,93
266,5	14,31	533,1	43,58
276	14,95	542,5	45,32
293	16,15	550,1	46,97
300,6	16,79	557,7	48,53
310	17,34	567,1	50,28
323,3	17,98	576,6	51,74
330,8	18,62	584,1	53,3
342,2	20	593,6	55,14

351,6	21,56	601,1	56,88
-------	-------	-------	-------

1. Почему обычно используют именно золотую или вольфрамовую проволоку? (2 балла)
2. Какой эффект наблюдали физики? (1 балл) Чем отличаются вольтамперные характеристики вольфрамовой проволоочки круглого сечения диаметром 1 мм, 1 мкм, 10 нм и 1 нм и единичной длины (все указанные зависимости построить на одном графике и пояснить). (2 балла)
3. Постройте график зависимости проводимости от приложенного напряжения по данным пункта 3. К указанному в пункте 3 эффекту обычно применяют константу G_0 . Как называется данная константа? Какова её размерность и значение в системе СИ? И для чего в настоящий момент используется данная величина? (3 балла)

Решение

1. Так как золото обладает высокой удельной проводимостью ($\sim 4,3 \cdot 10^7$ См) и из него можно получать довольно тонкие контакты (пластическая деформации при не очень больших температурах). Для вольфрама — высокая проводимость ($\sim 1,2 \cdot 10^7$ См), отработанные методики получения тонких иглы для СТМ.

2. Физики наблюдали эффект квантования проводимости. Это видно из кусочно-линейного характера ВАХ. Уменьшение размеров проводника приводит к уменьшению уровней, которые обуславливают проводимость. Таким образом, ниже уровня Ферми оказывается не полностью заполненная зона, а некоторый набор подзон, которые разделены "запрещёнными" минизонами.

Чем отличаются вольтамперные характеристики вольфрамовой проволоочки круглого сечения диаметром 1 мм, 1 мкм, 10 нм и 1 нм и единичной длины (все указанные зависимости построить на одном графике и пояснить). (2 балла)

Удельная электропроводность вольфрама $G_W = 18200000$ См/м (http://ru.wikipedia.org/wiki/Удельная_электропроводность). Следовательно, удельное сопротивление $\rho_W = 1/G_W = 5,4945 \cdot 10^{-8}$ Ом*м.

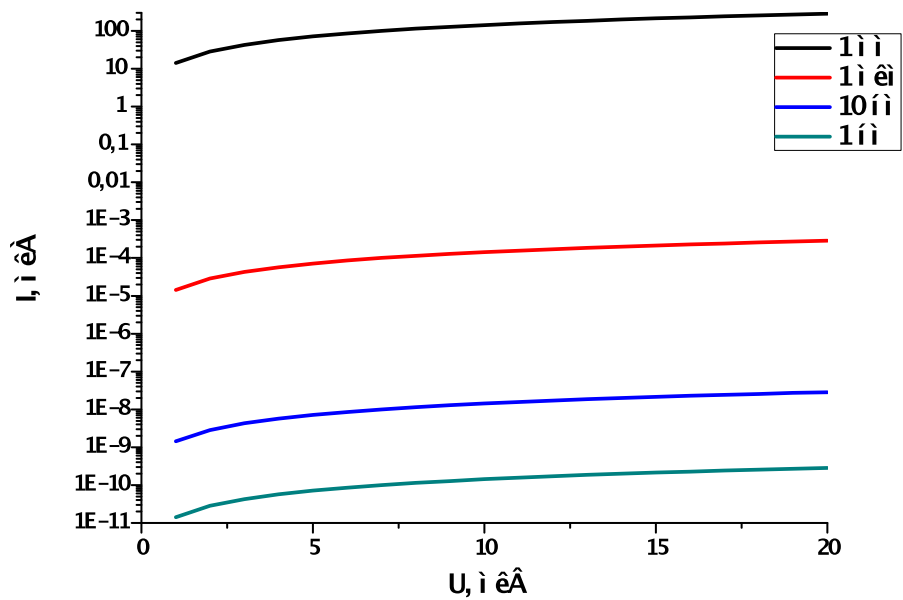
Формулы для расчёта:

$$S_{\text{сеч}} = \pi \cdot r^2 = (\pi \cdot d^2)/4; R = \rho \cdot l/S_{\text{сеч}}.$$

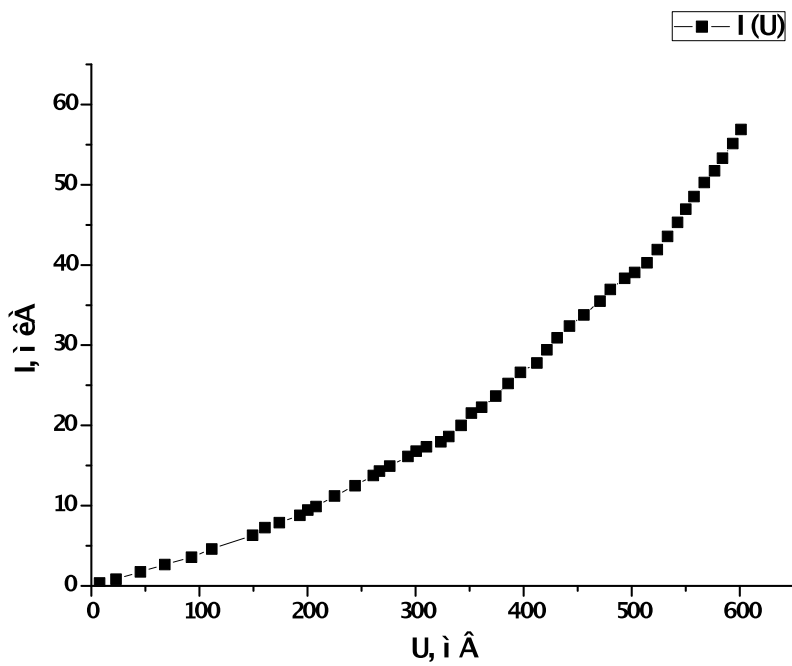
Пусть $l=1$ м.

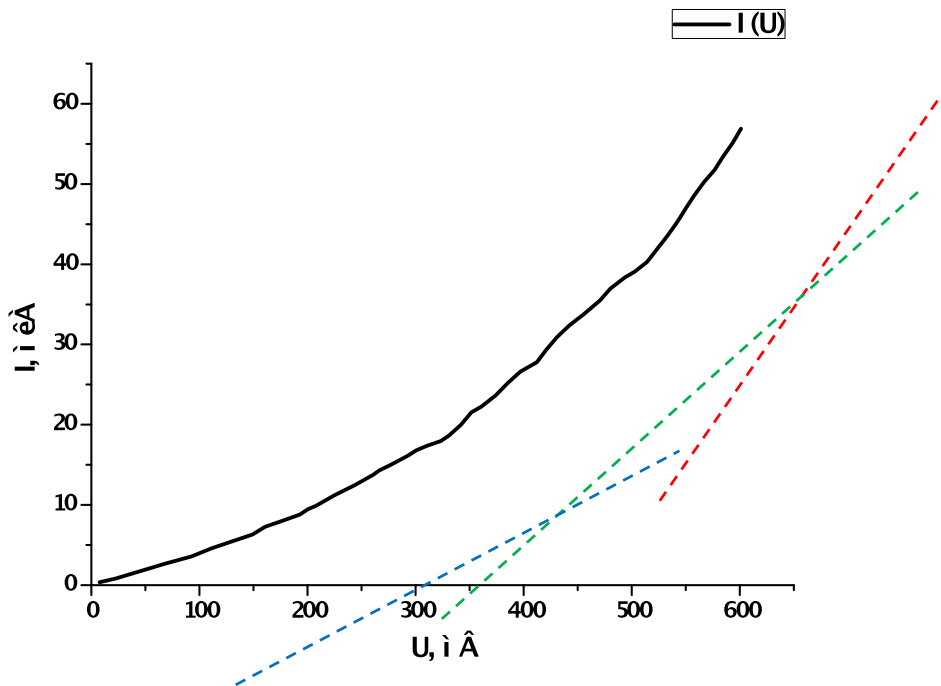
Диаметр	Диаметр, м	$S_{\text{сеч}}, \text{ м}^2$	R, Ом
1 мм	$1 \cdot 10^{-3}$	$7,85 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-2}$
1 мкм	$1 \cdot 10^{-6}$	$7,85 \cdot 10^{-13}$	$7 \cdot 10^4$
10 нм	$1 \cdot 10^{-8}$	$7,85 \cdot 10^{-17}$	$7 \cdot 10^8$
1 нм	$1 \cdot 10^{-9}$	$7,85 \cdot 10^{-19}$	$7 \cdot 10^{10}$

Используя формулу $U = I \cdot R$, строим следующий график.



3. Постройте график зависимости проводимости от приложенного напряжения по данным, приведённым в таблице.



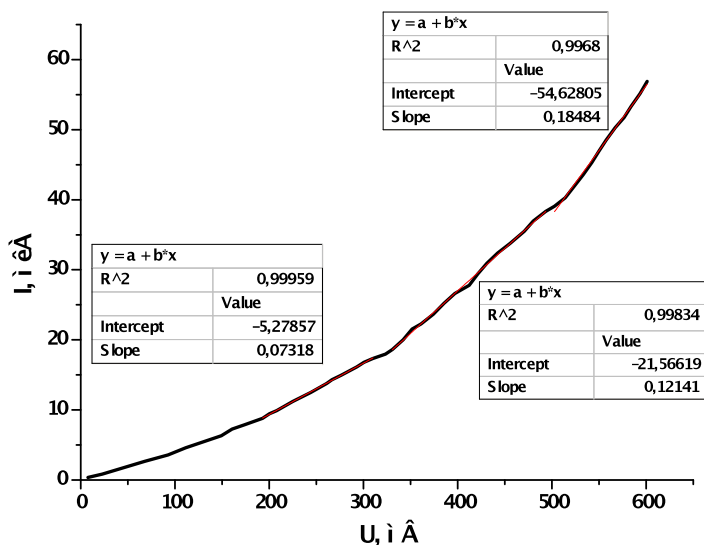


На представленном графике чётко можно выделить как минимум 3 области с различными углами наклона кривой (отмечено красным, зелёным и синим). Рассчитаем углы наклона для 3-х участков:

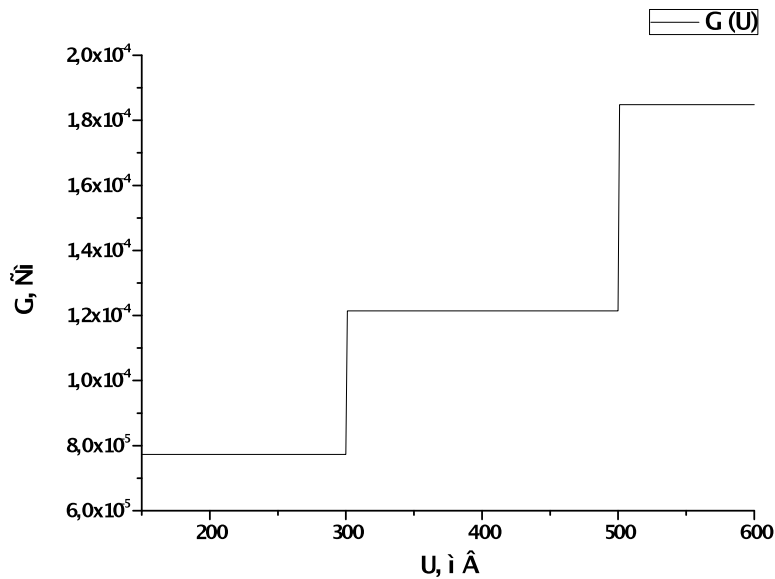
от 150 до 300 мВ - $0,07318 \text{ мкА/мВ} = 7,7318 \cdot 10^{-5} \text{ См} = G_0$;

от 300 до 500 мВ - $0,12141 \text{ мкА/мВ} = 12,141 \cdot 10^{-5} \text{ См} = 1,5 \cdot G_0$;

от 500 до 600 мВ - $0,18484 \text{ мкА/мВ} = 18,484 \cdot 10^{-5} \text{ См} = 2,3 \cdot G_0$ (в данном случае должно получиться ровно $2 \cdot G_0$, однако из-за ошибок при расчёте касательной получается несколько завышенное значение).



Далее строим график $G(U)$ по рассчитанным данным:



К описанному выше эффекту обычно применяют константу G_0 . Как называется данная константа? Какова её размерность и значение в системе СИ? И для чего в настоящий момент используется данная величина? (3 балла)

$G_0 = 2e^2/h$ - квант проводимости.

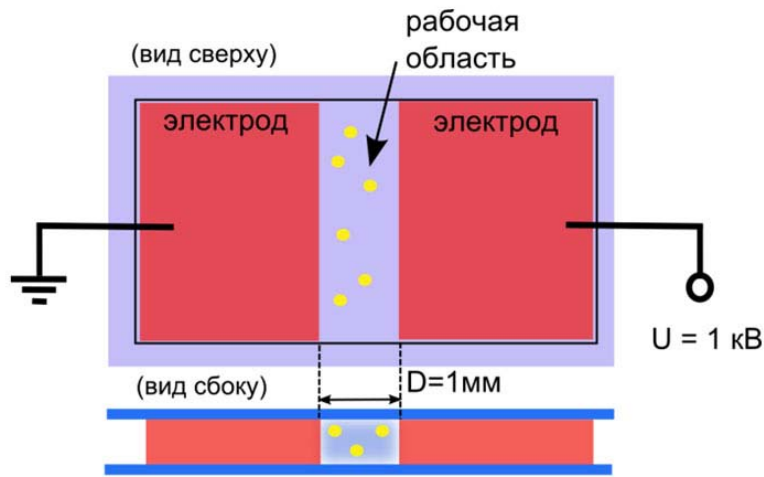
$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж*с, следовательно получаем $G_0 = 7,75 \cdot 10^{-5}$ См.

Она (точнее обратная ей) используется для калибровки сопротивлений и с 1990 года является эталоном измерения сопротивления.

11. «Возвращение Милликена» (повышенной сложности)

Условие

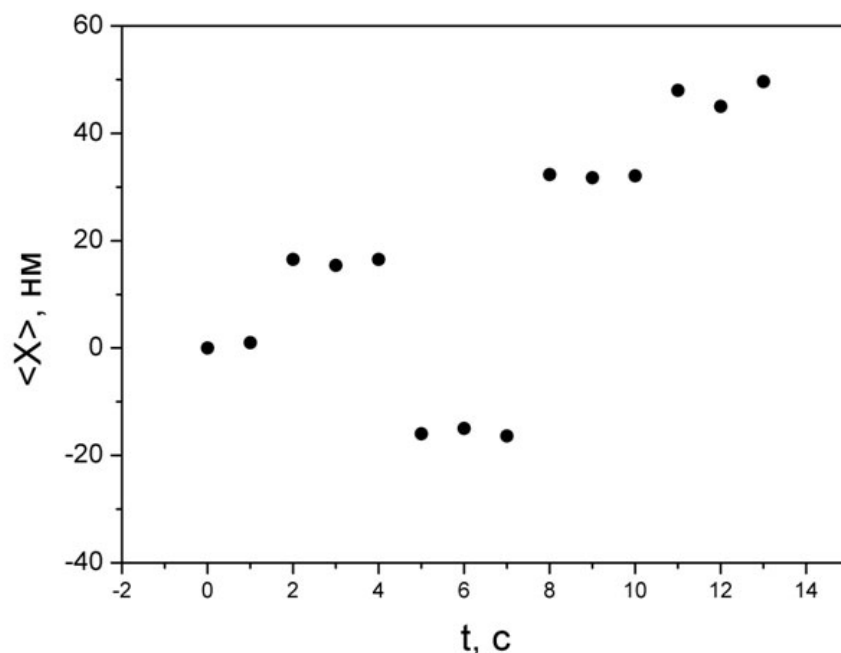
... И снова про метод **оптического пинцета**, как способ измерения даже не нано, а фемтосиловых взаимодействий. В дистиллированной деионизованной воде (динамическая вязкость $\eta=0.001$ Па·с) плавают полимерные сферические микрочастицы радиуса $R = 1$ мкм. Жидкость с частицами помещена в зазор между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии $D = 1$ мм, к которым приложено напряжение $U = 1$ кВ (см. рисунок)



Одна из частиц захвачена в оптическую ловушку. Смещения частиц с высокой (10 кГц) частотой регистрируются с помощью четырехсекционного (квадрантного фотодиода). (Такой метод является общепринятым при работе с оптическими пинцетами.) Сначала проводилась калибровка оптической ловушки при выключенном электрическом поле. Жесткость оптической ловушки составила 10 пН/мкм.

Оценить дисперсию смещений захваченной частицы при условии, что эксперимент проводился при комнатной температуре. (3 балла)

Затем включают постоянное поле, приложенное к электродам и регистрируют среднее смещение частицы с интервалом усреднения в 1 секунду. В ходе измерений получена зависимость этого значения от времени, представленная на графике (напряжение между электродами оставалось неизменным):



Определить заряд частицы в различные промежутки времени. (5 баллов) Чему равно (из данного эксперимента) минимальное изменение заряда? (2 балла) Чему соответствует такое изменение заряда? (1 балл)

Попробуйте придумать какое-либо применение описанного эффекта. (2 балла)

12. «Разноцветный раствор» (повышенной сложности)

Условие

Молодой естествоиспытатель получил в свое распоряжение сухую смесь хорошо люминесцирующих наночастиц сферической формы, полученных из селенида кадмия CdSe. Эта смесь состояла из наночастиц двух разных диаметров, один из них был известен и составлял 2 нм. До того, как эти наночастицы были смешаны, их спектры поглощения и люминесценции были измерены двумя разными исследователями. Спектры измерялись для «растворов» (на самом деле, это были, конечно, золи) наночастиц в гексане. Полученные спектры приведены на рис.1.

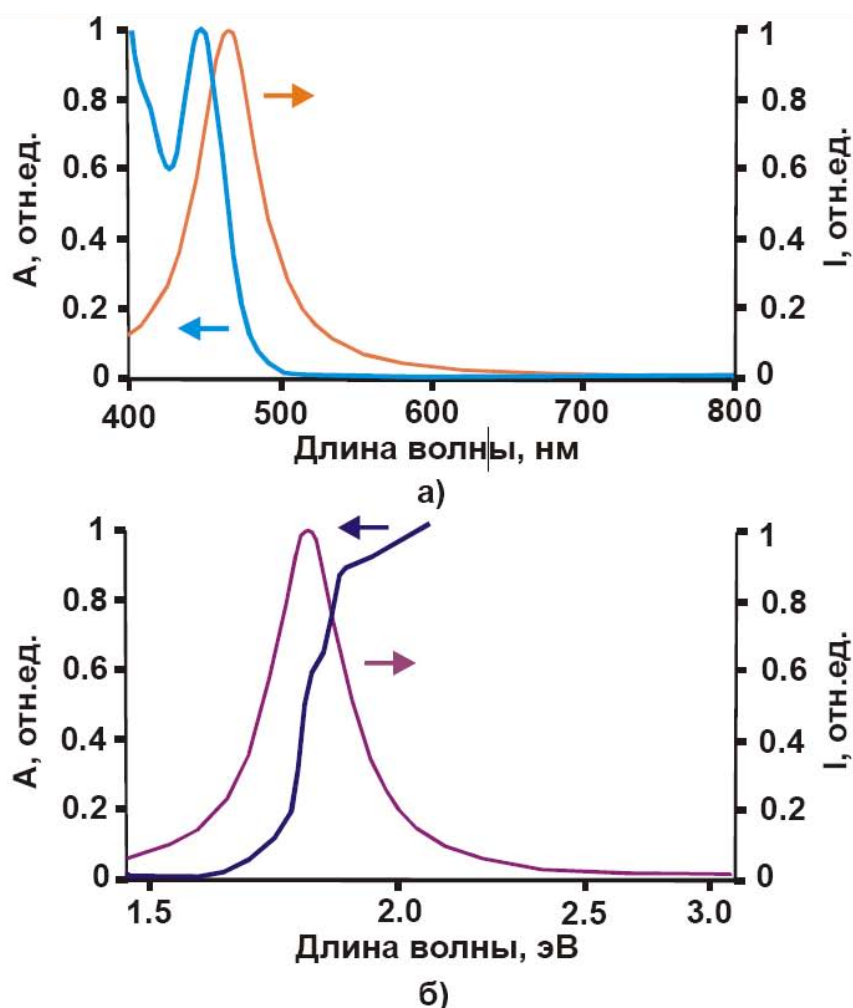


Рис.1. Спектры поглощения и люминесценции наночастиц из CdSe, «растворенных» в гексане: А – поглощение, I – интенсивность люминесценции. Спектры изображены так, как они часто изображаются в научных статьях. Длины волн возбуждающего излучения

составляли 355 нм и 3.50 эВ, соответственно. Длины волн, соответствующие максимумам люминесценции равны 465 нм и 1.83 эВ соответственно.

Вопрос 1. Имел ли право исследователь, измерявший спектр на рис.16, использовать электронвольт в качестве единицы измерения длины волны? Обоснуйте свой ответ (1 балл).

Вопрос 2. Какие длины волн в нанометрах соответствуют длине волны излучения возбуждения и длине волны максимума люминесценции на рис.16 (1 балл)?

Вопрос 3. Каким цветам соответствуют длины волн максимумов люминесценции QD на рис.1 (1 балл)?

Вопрос 4. Диаметр каких наночастиц больше – спектр люминесценции которых изображен на рис.1а или спектр люминесценции которых изображен на рис.1б (1 балл)?

Молодой естествоиспытатель насыпал полученную смесь в прозрачный сосуд и аккуратно, не взбалтывая наночастиц, налил сверху органический растворитель гексан и плотно закрыл сосуд, чтобы растворитель не испарялся. Столб жидкости в сосуде составил 5 см. После этого естествоиспытатель уехал на каникулы. Вернувшись через месяц, он обнаружил, что в сосуде образовался «раствор», цвет которого изменялся в зависимости от высоты, измеренной от дна сосуда. Естествоиспытатель аккуратно (не перемешивая «раствор») измерил спектры люминесценции на разных высотах и получил результаты, которые изображены на рис.2. Из этих спектров он сделал заключение, что сами наночастицы не изменились.

Вопрос 5. Как Вы думаете, на основании каких именно параметров измеренных спектров люминесценции естествоиспытатель сделал такой вывод (2 балла)?

Вопрос 6. Объясните, почему «раствор» изменял цвет в зависимости от высоты (2 балла)?

Кроме того, молодой естествоиспытатель заметил, что соотношение интенсивностей двух пиков в спектрах люминесценции в зависимости от высоты h , отсчитываемой от дна сосуда, подчиняется формуле $I_1/I_2 = -K/h$, где I_1 – интенсивность пика люминесценции, максимум которого расположен при меньшей длине волны, I_2 – интенсивность пика люминесценции, максимум которого расположен при большей длине волны, K – положительная постоянная. Измерив постоянную K , молодой естествоиспытатель получил значение 0.65 см^{-1} .

Сообразив, что он имеет дело с аналогом барометрической формулы, естествоиспытатель на основании данных о плотности CdSe (4.0 г/см^3), плотности гексана (0.66 г/см^3), температуре ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) и диаметре одних из наночастиц, составлявших смесь, сумел оценить диаметр других наночастиц, находившихся в той сухой смеси, которую он получил.

Вопрос 7. Напишите выражение для постоянной К, которое естествоиспытатель использовал для вычисления диаметра тех наночастиц, для которых он был неизвестен.

Аккуратно подпишите все обозначения в этой формуле. Каков этот неизвестный диаметр (3 балла)?

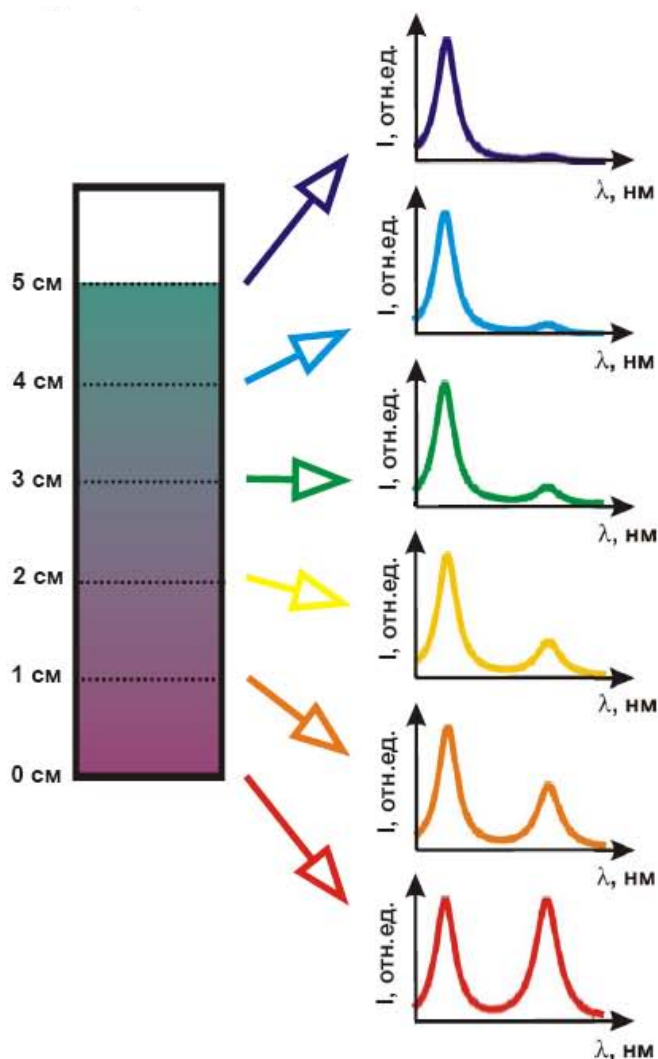


Рис.2. Спектры люминесценции «раствора» смеси квантовых точек из CdSe в гексане, измеренная на различных расстояниях от дна сосуда: - длина волны излучения, I – интенсивность. Длина волны возбуждающего излучения 355 нм

Решение

04. Школьники: Химия

01. «Зеркала наномира» (базовая)

Условие

Наноматериалы давно уже окружают нас, не крича громко о своем существовании, а просто помогая нам в повседневной жизни. Цветные стекла, стеклокерамическая посуда для «микроволновки», современные устройства записи и хранения информации, процессоры мощных компьютеров, дисплеи сотовых телефонов... С самого первого момента своего рождения Человечество провело уже тысячелетия среди наночастиц и нанообъектов. Нано-, микро- и макроскопический миры всегда очень тесно соприкасались и были неотъемлемой частью друг друга.

Оглянитесь вокруг. В каждом доме совершенно точно есть по крайней мере один предмет, которому во все века придавали мистические свойства, и который, на самом деле, в той или иной мере можно считать продуктом «бытовых нанотехнологий» - это обычное зеркало с тонкой металлической (серебряной) пленкой.

В химической лаборатории для получения зеркального покрытия используют так называемую «реакцию серебряного зеркала». Смесь для серебрения готовят следующим образом: к водному раствору нитрата серебра приливают избыток концентрированного раствора аммиака до растворения первоначально выпавшего осадка, а затем добавляют глюкозу. Эту смесь выливают на стекло, которое через определенное время промывают дистиллированной водой и сушат при 100-150°C. Когда зеркало остынет, его покрывают прозрачным лаком.

1) Напишите уравнения химических реакций, которые протекают при серебрении (**2 балла**). Если раствор для серебрения оставить надолго, то может образоваться взрывчатый осадок. Какой? Напишите уравнения реакции и объясните, почему он так нехорошо себя ведет? (**2 балла**)

2) Какой объем 0.01 М раствора нитрата серебра необходимо взять, чтобы изготовить прямоугольное зеркало размерами 1 м x 0.5 м с толщиной серебряной пленки 30 нм? Учтите, что радиус атома серебра 0.14 нм, атомы серебра в покрытии образуют плотнейшую упаковку, а в формировании серебряной пленки участвует 40% атомов серебра, образующихся в реакции. Сколько грамм серебра будет содержаться в полученном зеркале? (**3 балла**).

3) Толщина серебряной пленки – самый главный параметр зеркала, от которого зависят все его основные характеристики. Предположим, у Вас есть методика получения зеркала с серебряной пленкой толщиной 30 нм, а Вам необходимо зеркало с пленкой толщиной 50 нм. Какие макроскопические параметры «реакции серебряного зеркала» Вы будете варьировать, чтобы увеличить толщину серебряной пленки? Какие ограничения необходимо при этом учитывать? (**3 балла**)

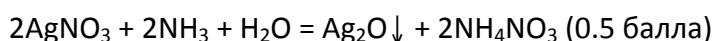
4) Как при помощи подручных средств определить толщину серебряной пленки зеркала, не нанося ему существенных повреждений? Предложите свои способы решения этой задачи (**2 балла**).

5) Где еще в привычных Вам вещах можно найти наночастицы серебра? Зачем там нужны эти наночастицы? (**2 балла**)

6) Для чего в науке и технике используются (или могут использоваться) зеркальные пленки из золота, иридия, сульфида свинца, цезия? (**2 балла**) Какие свойства указанных веществ позволяют это делать? (**2 балла**) Как можно получить такие пленки? (**2 балла**)

Решение

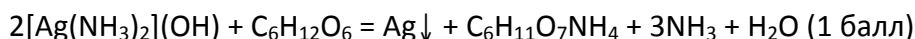
1) Сначала выпадает осадок Ag_2O



Затем осадок растворяется в избытке аммиака



Собственно реакцию серебряного зеркала можно записать следующим образом:



Отжиг необходим для более прочного сцепления образующейся серебряной пленки со стеклом. Обычно для увеличения срока службы зеркало покрывают прозрачным водостойким лаком.

2) Объем серебряного покрытия равен $1 \text{ м} \times 0.5 \text{ м} \times 30 \times 10^{-9} \text{ м} = 1.5 \times 10^{-8} \text{ м}^3$. Из них на атомы серебра приходится $1.5 \times 10^{-8} \text{ м}^3 \times 0.74 = 1.11 \times 10^{-8} \text{ м}^3$. Объем одного атома серебра равен $4/3 \times \pi \times (0.14 \times 10^{-9} \text{ м})^3 = 1.15 \times 10^{-29} \text{ м}^3$. Отсюда вычисляем, что в покрытии будет $1.11 \times 10^{-8} \text{ м}^3 / 1.15 \times 10^{-29} \text{ м}^3 = 9.65 \times 10^{20}$ атомов или $9.65 \times 10^{20} / 6.02 \times 10^{23} = 1.6 \times 10^{-3}$ моль. С учетом выхода реакции серебрения потребуется $1.6 \times 10^{-3} \text{ моль} / 0.4 = 4 \times 10^{-3}$ моль серебра и, соответственно, 4×10^{-3} моль AgNO_3 , то есть $4 \times 10^{-3} / 0.01 = 0.4 \text{ л } 0.01 \text{ М}$ раствора. Очевидно, что в полученном зеркале будет содержаться $1.6 \times 10^{-3} \text{ моль} \times 107.87 \text{ г/моль} = 0.17 \text{ г}$ серебра.

3) Для увеличения толщины серебряной пленки целесообразно варьировать следующие параметры:

а) увеличить концентрацию реагирующих веществ (глюкозы и аммиачного раствора оксида серебра). Ограничение этого подхода заключается в том, что при слишком больших концентрациях реагирующих веществ «реакция серебряного зеркала» будет протекать слишком быстро. Это приведет к тому, что вместо равномерного осаждения мелких частиц серебра на поверхности стекла будет происходить массовое неконтролируемое формирование крупных частиц серебра во всем объеме раствора и их

оседание на стекло в виде рыхлых агломератов. В результате получится, скорее всего, рыхлый толстый и непрозрачный слой серебра.

б) проводить процесс при более высокой температуре. Этот способ также необходимо использовать крайне осторожно, так как нагревание очень сильно ускоряет реакцию, и, если перестараться, можно, как и в предыдущем пункте, получить неконтролируемое формирование агломератов наночастиц серебра во всем объеме со всеми вышеописанными последствиями. Кроме того, нагревание может ускорить и побочные паразитные реакции, например, окисления поверхности наночастиц серебра растворенным в воде кислородом.

в) увеличить время обработки стекла раствором. Данный способ является, по-видимому, более действенным и надежным, хотя и он не лишен недостатков. Проблема заключается в том, что определенная часть наночастиц серебра все равно будет оседать на стенках сосуда для серебрения или оставаться в растворе во взвешенном состоянии. Поэтому при данном количестве раствора параметры реакции в методике могут быть уже подобраны таким образом, что за указанное время большинство наночастиц серебра уже осядет на стекло, поэтому увеличение времени обработки не позволит «выжать» из раствора необходимое количество дополнительных наночастиц для заметного утолщения пленки. Замена раствора на новый по ходу нанесения пленки также нежелательна – пленка может получиться неоднородной, что сильно ухудшит оптические свойства зеркала.

г) наиболее разумным является увеличение объема раствора для серебрения. Тем не менее, и здесь есть свои сложности. Во-первых, увеличение объема системы приведет к явному снижению выхода (так как при сохранении полезной площади зеркала увеличится общая площадь системы, на стенках которой также оседают наночастицы серебра). Во-вторых, увеличение объема системы неизбежно вызовет увеличение пути, который должна пройти наночастица серебра от места своего возникновения в растворе до места оседания на стекло. Увеличение пути резко повысит вероятность агломерации наночастиц уже в растворе, до оседания на стекло. В результате пленка опять может получиться рыхлой и неоднородной.

В общем, одним способом здесь не обойтись. Нужно варьировать сразу несколько параметров.

4) Очевидно, что никакой микрометр или иной механический прибор для измерения толщины здесь не годится – серебряная пленка очень тонкая и плотно сцеплена с поверхностью стекла. Принимаются любые разумные предложения. В частности, существует такой метод: в углу зеркала (чтобы не сильно портить) помещается маленький кристаллик иода. Иод реагирует с серебром с образованием иодида серебра. Образуется прозрачное пятнышко (иодид в тонком слое прозрачен), по краям которого (где пленка серебра не исчезает, но становится тоньше) появляются радужные круги (по аналогии с радужными пятнами на бензиновых пленках на лужах). Возникает так называемая интерференция света в тонких пленках. По числу кругов можно примерно оценить толщину пленки: чем больше кругов, тем толще пленка. Если кругов два, пленка имеет толщину 30 нм, три – 60 нм, четыре – 90 нм, пять – 120 нм, шесть – 150 нм, семь – 210 нм (О.Ольгин «Опыты без взрывов», с. 110).

5) а) Во-первых, в нашей пище и воде, если есть серебряными вилками и ложками и пить из серебряной посуды. Вода с наночастицами серебра обладает обеззараживающим и бактерицидным действием. Также она может быть получена обработкой воды при помощи серебряных электродов («живая вода»), выдерживанием в воде серебряных изделий (в том числе крестов и т.п. – так называемая «святая вода»).

б) Во-вторых, в последнее время все чаще на прилавках магазинов – кондиционеры, обогащающие воздух наночастицами серебра (обеззараживание воздуха), стиральные машины, обогащающие воду наночастицами серебра (обеззараживание воды и белья при стирке), дезодоранты с наночастицами серебра (дезинфекция кожи и уничтожение вредных бактерий, размножающихся в местах интенсивного потоотделения на теле человека).

02. «Золотце мое» (базовая)

Условие

Золото применяется во многих областях науки, техники, медицины, поскольку этот благородный металл не подвергается коррозии, а также обладает интересными электрическими, магнитными и оптическими свойствами.

1. Приведите конкретный пример использования золота в технике, а также пример использования золотых наночастиц в экспериментальных исследованиях. Кратко опишите суть исследования, и объясните, почему в нем оптимально использование именно золотых частиц нанометровых размеров. (2 балла)

Для многих применений золота необходимо, чтобы его поверхность была как можно менее дефектной. Механическая и даже электрохимическая полировка часто не позволяет достигнуть необходимой шероховатости поверхности. Недавно исследователи обнаружили неожиданное явление: растворение поверхности образца золота происходило под действием водного раствора перекиси водорода в присутствии сульфата железа (II) (реагент А).

2. Приведите два примера промышленного применения этого реагента, проиллюстрируйте их уравнениями реакций. (2 балла)

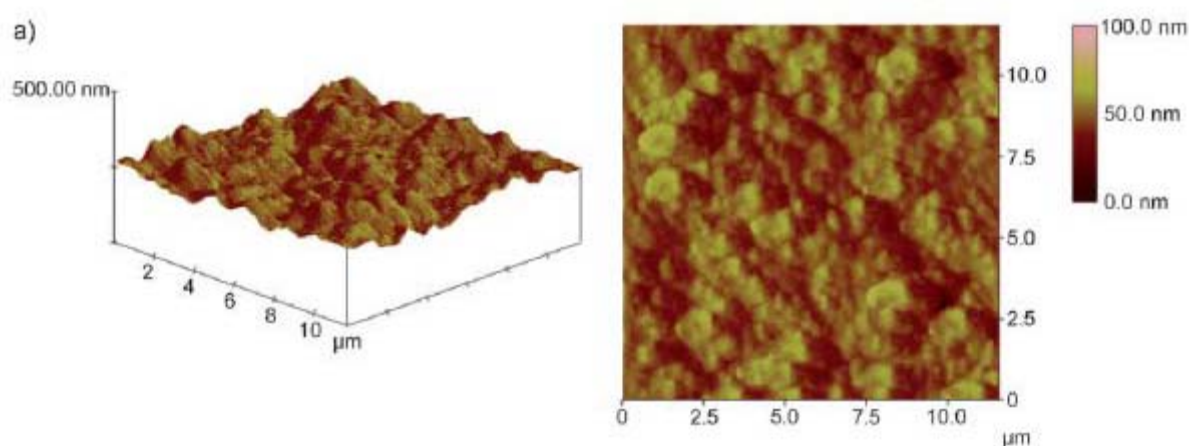
3. Под действием реагента А возможна полимеризация некоторых мономеров. Приведите уравнения химических реакций, протекающих на стадиях инициирования и роста цепи при полимеризации стирола в присутствии реагента А. Каким из способов (в блоке, в растворе, в эмульсии) возможна полимеризация а) метилметакрилата и б) акриламида при инициировании реагентом А? (2 балла) Зачем может быть необходимо введение наночастиц золота в полимеры (1 балл)?

Известно, что металлическое золото хорошо растворяется в концентрированном растворе неорганических цианидов в присутствии воздуха.

4. Запишите уравнения протекающих при этом реакций. Объясните, почему присутствие цианид-иона способствует растворению золота. (1 балл)

Под действием реагента А происходит растворение дефектов поверхности золота, а гладкая поверхность инертна к действию этого реагента. Этот результат крайне важен, потому что позволяет получить практически бездефектную поверхность, например, для использования в медицинских имплантатах. Известно, что иммунный ответ на введение имплантатов по механизму действия аналогичен реагенту А, поэтому такая обработка позволит избежать выделения золота (тяжелого металла) в организме.

Было продемонстрировано, что под действием реагента А происходит выравнивание предварительно механически отполированной поверхности, при этом реальная площадь поверхности уменьшается на 40%. На рисунке приведено изображение исходной поверхности золота.



5. Оцените, сколько золота выделяется с поверхности имплантата площадью 100 см^2 (для расчетов примите, что дефекты можно представить полусферами. Необходимые геометрические параметры приближенно определите из рисунка). Приняв, что за время реакции выделившееся золото диффундирует в объем 5 л, предложите аналитические методы определения таких количеств золота. (4 балла)

Решение

1. Золото отличается высокой химической инертностью, проводимостью, и легко поддается обработке. Эти качества позволяют применять его, например, в электротехнике для создания контактов.

Ключевых моментов здесь два. Наночастицы золота все еще достаточно химически инертны, а их оптические и электрические свойства позволяют легко фиксировать их положение в различных системах. Поэтому в качестве типичного примера можно привести использование золотых наночастиц в качестве трейсеров, позволяющих оценивать микровязкость и проницаемость различных систем.

В этом вопросе максимальным баллом оценивается любой пример применения золота, который продемонстрирует возможность использования его, основываясь на его специфических свойствах.

2. Реагент А (известный под названием «реагент Фентона») применяется в процессах, использующих гидроксил-радикалы, генерируемые по следующей реакции:

$\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{OH}^\cdot$ (в этом случае железо выполняет исключительно каталитическую функцию). Предложен также иной механизм, включающий окисление железа: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\cdot + \text{OH}^\cdot$.

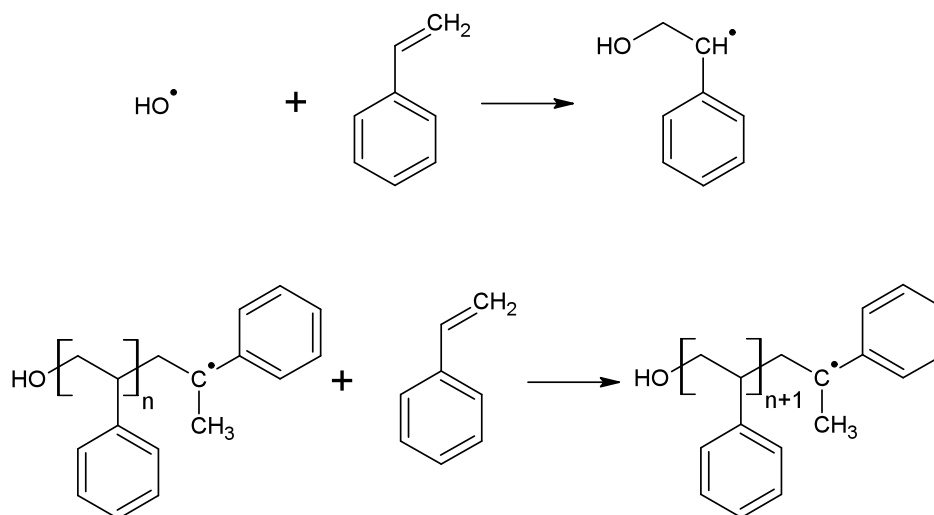
Основными применениями считаются:

а) производство фенола из бензола (радикальное гидроксирование аренов)

б) Очистка сточных вод от хлорсодержащих органических соединений (окисление органических соединений)

В качестве правильного ответа принимаются и другие примеры применения реагента Фентона – при указании источника на то, что описываемый процесс не является чисто лабораторным примером.

3. Инициирование и рост цепи происходят под действием генерируемых гидроксильных радикалов и описываются классической схемой

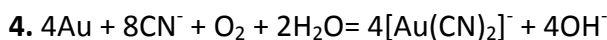


Так как реагент Фентона представляет собой водный раствор, полимеризация в блоке по определению невозможна с его участием. Акриламид – водорастворимый полимер, поэтому он может полимеризоваться как в растворе, так и в эмульсии типа «вода в масле». Метилметакрилат – гидрофобный, нерастворимый в воде мономер, поэтому единственная возможность инициировать его полимеризацию – система типа «масло в воде».

Возможен и синтез в обратной эмульсии – например, для метилметакрилата – типа «вода в масле». В этом случае инициатор находится в каплях водной фазы, инициирование процесса происходит на границе раздела фаз, а рост цепи – в органической фазе. Таким

способом могут быть получены пористые образцы (генератор пор – капли водной фазы). Терминологически этот тип полимеризации может считаться полимеризацией в блоке, поэтому этот ответ принимается в качестве правильного при наличии обоснования.

По вопросу о введении золота в полимеры – принимаются абсолютно любые разумные реплики.



Присутствие цианид-ионов связывает золото в прочный комплекс, таким образом сдвигая равновесие реакции вправо.

Принимается и объяснение, основанное на выражении для условного потенциала Нернста в присутствии комплексообразователей.

5. Оцените, сколько золота выделяется с поверхности имплантанта площадью 100 см^2 (для расчетов примите, что дефекты можно представить полусферами. Необходимые геометрические параметры приближенно определите из рис. 1). Приняв, что за время реакции выделившееся золото диффундирует в объем 5 л, предложите аналитические методы определения таких количеств золота. **(4 балла)**

Начнем с того, что, по всей видимости, решить эту задачу в общем виде невозможно, поэтому ответ будет зависеть от вводимых упрощений. *Оценивается любое разумное решение при наличии обоснования и корректных расчетов.*

Предположим, что поверхность золота после обработки реагентом Фентона идеально гладкая, а имеющиеся на исходной поверхности дефекты – правильные полусферы с радиусом 1 мкм (10^{-6} м). Тогда каждая такая полусфера увеличивает реальную площадь поверхности на $(2\pi R^2 - \pi R^2 = \pi R^2)$ – разность между площадью поверхности полусферы и ее проекции на плоскость – круга равного радиуса. Если исходная площадь поверхности $S = 100 \text{ см}^2 = 10^{-2} \text{ м}^2$, то площадь поверхности после удаления N полусферических дефектов равна $S' = S - N\pi R^2 = 10^{-2} - N\pi R^2 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, откуда $N \sim 10^9$. Суммарный объем этих полусфер равен $10^9 \cdot 0.5 \cdot 4/3\pi R^3 \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$. Масса этого объема золота равна 0.04 г, а значит, его концентрация в тканях 0.008 г/л.

Несмотря на то, что масса золота достаточно велика, нужно принимать во внимание характер анализируемого объекта. У живого человека затруднительно отобрать для анализа 5 л образца. Пусть объем пробы составит 100 мл, тогда масса золота в нем 0.0008 г. Для обнаружения 0.8 мг золота неприменимы гравиметрические методы с пределом обнаружения от 1-2 мг (за исключением специальных методов, например, с использованием меркаптобензотиалола – оценивается при наличии указания на подходящую весовую форму). Типичные титриметрические методы не позволяют достичь требуемого результата (предел обнаружения от 2-5 мг), но, например, титрование гидрохиноном с подходящим индикатором решает требуемую задачу. Один из подходящих методов определения микроколичеств золота – фотометрия наночастиц, образующихся в контролируемых условиях. *Принимаются и другие подходящие способы, перечислить которые все не позволяет время.*

03. «Нанотехнологии яблочводства» (базовая)

Условие

В 2009 году в подмосковных садах отмечался рекордный урожай яблок (в среднем пять центнеров яблок с одного дачного участка, средняя масса одного яблока составила 220 г, средний диаметр яблока – 6 см). Однако вырастить яблоки нелегко. Известно, что яблоками на дереве могут питаться одновременно до 100 видов вредителей, в частности, плодожорки, листовертки, медяницы, цветоеды, щитовки, пяденицы, майские хрущи и прочие милые существа. Для борьбы с этими вредителями предложено использовать препарат «Тиовит Джет», который представляет собой порошок сферических наночастиц серы радиусом 100 нм. В инструкции указано, что для приготовления рабочего раствора для опрыскивания одну упаковку препарата (5 г) необходимо развести в десятилитровом ведре воды.

1) Как можно получить наночастицы серы? Что такое «жидкость Ваккенродера»? (2 балла)

2) Как Вы думаете, почему эти наночастицы не слипаются между собой в пачке и в рабочем растворе? (2 балла)

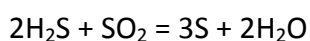
3) В чем, по-вашему, заключается сущность действия препарата? (3 балла)

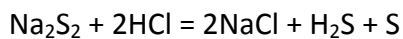
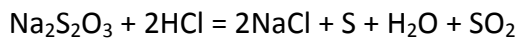
4) Оцените, сколько упаковок препарата «Тиовит Джет» и сколько ведер воды необходимо для приготовления рабочего раствора, с помощью которого можно опрыснуть все яблони в саду (на одном дачном участке). Примите, что яблоня считается опрыснутой, если каждое яблоко на дереве полностью покрыто монослоем частиц серы и что наночастицы серы уложены в слое без пустот. Экспериментально установлено, что при правильном опрыскивании дерева рабочим раствором на поверхности яблок оседает 40% раствора, а остальное попадает на листья, ветки или стекает на землю (3 балла). Плотность серы 2070 кг/м³.

5) Каким образом можно более эффективно использовать нанотехнологии для защиты урожая яблок на даче от многочисленных вредителей? Предложите свои идеи. Учтите, что предложенный способ должен быть по возможности экологически безопасным, недорогим и применимым ... на даче (2 балла).

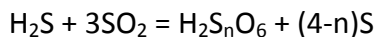
Решение

1) Простейший способ – это механическое диспергирование твердой или жидкой серы, однако, такой подход не позволяет получить мелкие частицы. Гораздо более эффективным является химический метод, основанный на использовании реакций, в которых выделяется сера. Если взаимодействие протекает в растворе, то наночастицы серы возникают в объеме и при определенных условиях (температура, концентрация реагентов, последовательность их сливания.) не успевают «слипаться». Могут использоваться следующие химические реакции:





«Жидкость Ваккенродера» - это водный раствор полиотионовых кислот $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$, который образуется при осторожном пропускании газообразного сероводорода в холодный водный раствор SO_2



2) В пачке препарата наночастицы серы находятся в виде твердой фазы, где их подвижность при умеренных температурах чрезвычайно мала, поэтому процесс слипания в этом случае занимает слишком длительное время (годы), достаточно посмотреть на предельные сроки хранения препарата. В рабочем растворе наночастицы серы находятся в виде суспензии в жидкой среде, поэтому скорость их движения возрастает на порядки. В этом случае от слипания наночастицы серы могут предохранять избирательная адсорбция либо ионов одного вида на поверхности наночастиц (отчего они все станут одинаково заряженными и будут отталкиваться друг от друга в соответствии с законом Кулона), либо определенного вида посторонних молекул, блокирующих процесс агрегации наночастиц. Как для первого, так и для второго случая избирательно адсорбирующиеся компоненты могут как присутствовать в воде, используемой для приготовления рабочего раствора, так и специально добавляться в сам препарат в виде микродобавок.

3) Очевидно, что сущность действия препарата не связана с травлением насекомых-вредителей ядохимикатами – это негуманно. В данном случае имеет место более тонкое воздействие:

а) после испарения рабочего раствора яблоки оказываются покрыты слоем наночастиц серы, который является непреодолимым препятствием для проникновения вредителей внутрь яблока через кожицу;

б) для вредителей, уже проникших в яблоко, слой наночастиц серы препятствует выходу вредителей на поверхность поврежденного яблока, что также приводит к нарушению жизненного цикла, так как для нормальной жизнедеятельности одна гусеница, например, яблонной плодовой гусеницы должна последовательно питаться в 3-5 яблоках;

в) если вредитель непосредственно попадет под струю раствора, его тело также будет покрыто наночастицами серы, что, скорее всего, приведет к гибели вредителя;

г) ну и, наконец, какая-то часть вредителей будет просто механически смыта рабочим раствором при опрыскивании.

4) Общее число яблок, собранных на участке, равно $500 \text{ кг} / 0.22 \text{ кг} = 2273$ штуки. Площадь поверхности одного яблока равна $4\pi r^2 = 4 \times \pi \times (0.03 \text{ м})^2 = 0.0113 \text{ м}^2$. Тогда общая площадь поверхности всех яблок в саду составит $2273 \times 0.0113 \text{ м}^2 = 25.7 \text{ м}^2$. Примем, что

наночастицы серы уложены в слое без пустот. Площадь сечения одной наночастицы серы составляет πr^2 , то есть $\pi \times (10^{-7} \text{ м})^2 = 3.14 \times 10^{-14} \text{ м}^2$. Тогда для обеспечения полноты опрыскивания потребуется $25.7 \text{ м}^2 / 3.14 \times 10^{-14} \text{ м}^2 = 8.2 \times 10^{14}$ наночастиц серы, а с учетом указанного в условии КПД опрыскивания $8.2 \times 10^{14} / 0.4 = 2.05 \times 10^{15}$. Объем наночастицы серы равен $4/3 \pi r^3 = 4/3 \times 3.14 \times (10^{-7} \text{ м})^3 = 4.2 \times 10^{-21} \text{ м}^3$, общий объем всех необходимых наночастиц составляет $2.05 \times 10^{15} \times 4.2 \times 10^{-21} \text{ м}^3 = 8.61 \times 10^{-6} \text{ м}^3$, что соответствует массе $8.61 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \times 2070 \text{ кг/м}^3 = 0.018 \text{ кг}$. Тогда число упаковок препарата равно $0.018 \text{ кг} / 0.005 \text{ кг} = 3.6$, соответственно, также понадобится 36 литров воды. Реально, конечно, никто не будет в реальных условиях отсчитывать 0.6 упаковки, поэтому сразу будет взято 4 упаковки и, соответственно, 40 литров воды.

5) Принимаются любые разумные предложения. Например, можно рассмотреть вопрос установки на стволы деревьев ловчих поясов с клеем на основе наночастиц или предложить при помощи наночастиц адресно доставлять в яблоки, внутри которых уже сидят гусеницы, вредные для них препараты в микроколичествах (это будет гораздо лучше, чем опрыскивать тоннами всякой дряни сады с самолета, поливая попутно людей, газоны, водоемы, а также полезных насекомых и птиц).

04. «Стабилизация» (базовая)

Условие

Из-за большой поверхностной энергии и большой плотности диспергированные в жидкости частицы нано- и микро размеров склонны к агрегированию и выпадению в осадок. Для преодоления этой тенденции используют связывание диспергированных частиц с веществами, обладающими сродством как к ним, так и к дисперсионной среде.



1. Как называется процесс агрегирования дисперсных частиц? Как иначе называются коллоидные растворы? (1 балл)

2. Предложите стабилизаторы для следующих дисперсных систем, по одному на каждую (по 0.5 балла за каждый). Опишите, за счет чего стабилизатор связывается с частицей, и почему образующиеся системы становятся более стабильными (по 0.5 балла за объяснение).

а) CdSe / вода

б) TiO₂ / вода

в) NH₄Cl / бензол

г) Fe / этанол

д) В / октан

3. Оцените, при каком максимальном радиусе частицы оксида железа (III) массовая доля стеариновой кислоты, выполняющей роль стабилизатора, превысит 1%. (2 балла)

4. Имеется коллоидный раствор, содержащий наночастицы HgS и ZnS. Предложите способ разделения этих частиц, не связанный с их разрушением или осаждением. (3 балла)

Решение

Приведенное решение – лишь пример. Засчитывается любой разумный ответ.

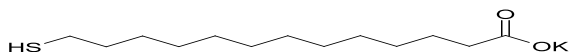
1.

а) коагуляция

б) золь

2.

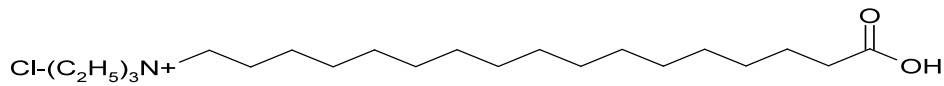
а) Формула стабилизатора



Данный стабилизатор связывается с поверхностью частицы за счет взаимодействия атома серы с ионами кадмия в частице. В соответствии с принципом Пирсона, такое взаимодействие (промежуточная кислота – мягкое основание) является довольно сильным. Благодаря схожести кристаллических структур селенида и сульфида кадмия атомы серы стабилизатора, связанные с поверхностью частицы, занимают места в узлах кристаллической решетки, «пытаясь» достроить кристалл.

Стабилизация золя достигается за счет 1) создания барьера из молекул стабилизатора, препятствующего слипанию частиц 2) электростатического отталкивания.

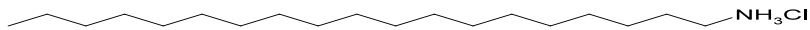
б) Формула стабилизатора



Данный стабилизатор связывается с поверхностью частицы за счет взаимодействия атомов кислорода карбоксильной группы с ионами титана в частице. В соответствии с принципом Пирсона, такое взаимодействие (жесткая кислота – жесткое основание) является довольно сильным.

Стабилизация золя достигается за счет 1) создания барьера из молекул стабилизатора, препятствующего слипанию частиц 2) электростатического отталкивания.

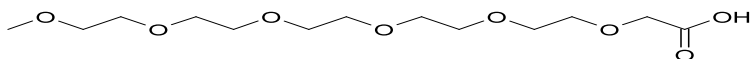
в) Формула стабилизатора



Данный стабилизатор связывается с поверхностью частицы за счет межмолекулярного электростатического взаимодействия. Аммониевые группы стабилизатора занимают места в узлах кристаллической решетки, достраивая кристалл.

Стабилизация золя достигается за счет создания барьера из молекул стабилизатора, препятствующего слипанию частиц.

г) Если допускается изменять поверхность частиц, то можно окислить ее и применить стабилизатор



Если же изменять поверхность частиц нельзя, то, в качестве эксперимента, стабилизировать намагниченными наночастицами состава

и максимальная масса стабилизатора равна

$$m_{acid} = \frac{4\pi r^2 M_{acid}}{\sigma N_A}$$

Масса частицы без стабилизатора равна

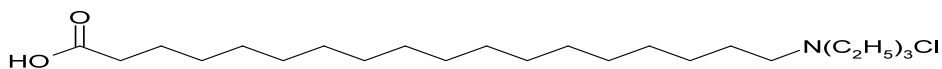
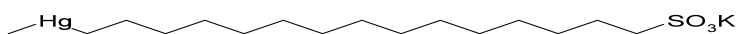
$$m_{part} = \frac{4\pi r^3}{3} \rho$$

Условие равенства массовой доли 1% запишется так:

$$\frac{m_{acid}}{m_{part} + m_{acid}} \approx \frac{m_{acid}}{m_{part}} = \frac{4\pi r^2 M_{acid}}{\sigma N_A} \left(\frac{4\pi r^3}{3} \rho \right)^{-1} = \frac{3M_{acid}}{\sigma \rho N_A} \frac{1}{r} = 0.01$$

Подставляя в вышеприведенную формулу молярную массу [$M(C_{18}H_{36}O_2) = 0.284$ кг/моль] и все остальные численные данные, получаем $r \approx 0.1$ мкм.

4. В раствор следует добавить два стабилизатора:



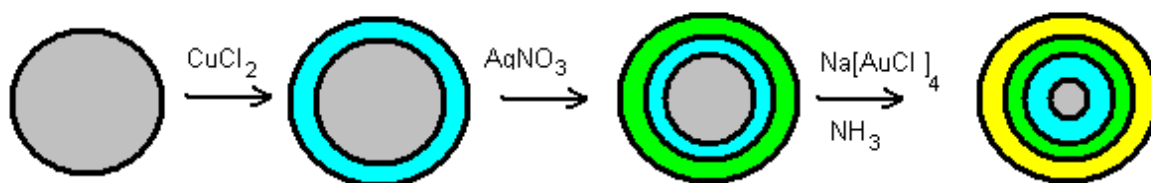
поддерживая при этом pH около 5 с помощью буфера. Первый из них будет преимущественно связываться с сульфидом цинка (из-за сродства ртути к сере), второй – с оксидом. При этом, благодаря ионогенным группам стабилизаторов, частицы сульфида цинка примут отрицательный заряд, а оксида – положительный. Далее частицы можно разделить электрофорезом.

05. «Матрешки» (базовая)

Условие

Достаточно занимательным объектом для изучения являются многослойные металлические наночастицы – «матрешки». Они проявляют необычные оптические свойства, возможны специфические каталитические свойства. В качестве объекта для изучения были рассмотрены металлические наночастицы следующих размерных характеристик: ядро – никель, диаметр 20 нм, далее последовательные слои меди, серебра и золота толщиной 10 нм каждый.

Частицы были получены по обменной реакции между солями металлов или их комплексными соединениями и наночастицей, состоящей из более активного металла. Напишите уравнения реакций, объяснив, почему Вы выбрали именно такие реагенты, **2 балла**.



(Масштаб на схеме не соблюдается)

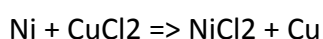
Предположим, что диффузии металла из более глубоких слоёв «матрешки» нет, то есть серебро восстанавливается только за счёт меди и так далее. Рассчитайте, какие размеры должна иметь частица на каждой из стадий. **(5 баллов)**

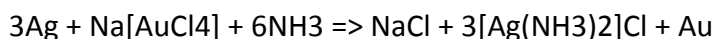
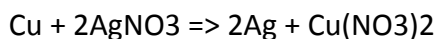
Предложите альтернативную схему химических реакций, которая позволит создать частицы никеля диаметром 20 нм с тремя последовательными слоями меди, серебра и золота толщиной 10 нм каждый. **(2 балла)**

Для каких прагматических и научно – фундаментальных целей могут применяться такие «наноматрешки» и почему? **(2 балла)**

Решение

*Частицы были получены по обменной реакции между солями металлов или их комплексными соединениями и наночастицей, состоящей из более активного металла (Масштаб на схеме не соблюдается). Напишите уравнения реакций, объяснив, почему Вы выбрали именно такие реагенты, **2 балла**.*





Комбинация реагентов подобрана так, чтобы образовывались растворимые продукты и не было соосаждения хлорида серебра.

Предположим, что диффузии металла из более глубоких слоёв “матрёшки” нет, то есть серебро восстанавливается только за счёт меди и так далее. Рассчитайте, какие размеры должна иметь частица на каждой из стадий. (5 баллов)

В данном случае решение должно учитывать валентность металла и его плотность.

Рассчитаем объём каждой из оболочек:

Золото - радиус частицы 40 нм. Объём – 268082 нм³;

Серебро - радиус частицы 30 нм. Объём – 113097 нм³;

Медь - радиус частицы 20 нм. Объём – 33510 нм³;

Никель - радиус частицы 10 нм. Объём – 4189 нм³.

Объём золотой оболочки – 154985 нм³.

Объём серебряной оболочки – 79587 нм³.

Объём медной оболочки – 29321 нм³.

Найдём массу каждой оболочки:

Плотность золота = 19,32 г/см³ Масса золотой оболочки – 2,99*10⁻¹⁵ г;

Плотность серебра = 10,491 г/см³ Масса серебряной оболочки – 8,35*10⁻¹⁶ г;

Плотность меди = 8,92 г/см³ Масса медной оболочки – 2,62*10⁻¹⁶ г;

Плотность никеля = 8,90 г/см³ Масса никелевого ядра – 3,73*10⁻¹⁷ г.

Найдём химическое количество каждого металла:

$n(\text{Au}) = 1,52 \cdot 10^{-17}$ (моль) (валентность - 3);

$n(\text{Ag}) = 7,73 \cdot 10^{-18}$ (моль) (валентность - 1);

$n(\text{Cu}) = 4,13 \cdot 10^{-18}$ (моль) (валентность - 2);

$n(\text{Ni}) = 6,32 \cdot 10^{-19}$ (моль) (валентность - 2);

Произведём расчёт количества каждого металла, который необходим для реакции.

Для восстановления суммарно меди, серебра и золота требуется:

$$n(\text{Ni}) = n(\text{Cu}) + n(\text{Ag})/2 + n(\text{Au}) * 1,5 = 4,13 * 10^{-18} + 7,73 * 10^{-18} / 2 + 1,52 * 10^{-17} * 1,5 = 3,08 * 10^{-17} \text{ (моль)}$$

Для восстановления суммарно серебра и золота требуется:

$$n(\text{Cu}) = n(\text{Ag})/2 + n(\text{Au}) * 1,5 = 7,73 * 10^{-18} / 2 + 1,52 * 10^{-17} * 1,5 = 2,67 * 10^{-17} \text{ (моль)}$$

Для восстановления золота требуется:

$$n(\text{Ag}) = n(\text{Au}) * 3 = 1,52 * 10^{-17} * 3 = 4,56 * 10^{-17} \text{ (моль)}$$

Произведём расчёт количества каждого металла, который получится в результате реакций:

$$n(\text{Ni})_{\text{исх}} = 3,08 * 10^{-17} + 6,32 * 10^{-19} = 3,14 * 10^{-17} \text{ (моль);}$$

$$n(\text{Cu})_{\text{исх}} = n(\text{Ni})_{\text{прореаг}} = 3,08 * 10^{-17} \text{ (моль);}$$

$$n(\text{Ag})_{\text{исх}} = n(\text{Cu})_{\text{прореаг}} * 2 = 2,67 * 10^{-17} * 2 = 5,34 * 10^{-17} \text{ (моль)}.$$

Найдём массу каждой оболочки, которая получается при реакции:

$$\text{Масса никеля} = n(\text{Ni})_{\text{исх}} * Ar(\text{Ni}) = 3,14 * 10^{-17} * 59 = 1,85 * 10^{-15} \text{ г;}$$

$$\text{Масса меди} = n(\text{Cu})_{\text{исх}} * Ar(\text{Cu}) = 3,08 * 10^{-17} * 63,5 = 1,96 * 10^{-15} \text{ г;}$$

$$\text{Масса серебра} = n(\text{Ag})_{\text{исх}} * Ar(\text{Ag}) = 5,34 * 10^{-17} * 108 = 5,77 * 10^{-15} \text{ г.}$$

Найдём объём каждой оболочки:

$$\text{Объём никеля} = m(\text{Ni}) / \rho(\text{Ni}) = 1,85 * 10^{-15} / 8,9 = 207865 \text{ (нм}^3\text{);}$$

$$\text{Объём меди} = m(\text{Cu}) / \rho(\text{Cu}) = 1,96 * 10^{-15} / 8,92 = 219730 \text{ (нм}^3\text{);}$$

$$\text{Объём серебра} = m(\text{Ag}) / \rho(\text{Ag}) = 5,77 * 10^{-15} / 10,491 = 549728 \text{ (нм}^3\text{);}$$

Рассчитаем объём каждой частицы:

$$\text{Объём никель} = 207865 \text{ (нм}^3\text{);}$$

$$\text{Объём никель+медь} = 219730 + 4189 = 223920 \text{ (нм}^3\text{);}$$

$$\text{Объём никель+медь+серебро} = 549728 + 33510 = 583238 \text{ (нм}^3\text{).}$$

Рассчитаем радиус каждой частицы:

Никель – 36,75 нм,

Никель + медь – 37,67 нм,

Никель + медь + серебро – 51,83 нм.

Предложите альтернативную схему химических реакций, которая позволит создать частицы никеля диаметром 20 нм с тремя последовательными слоями меди, серебра и золота толщиной 10 нм каждый. (2 балла)

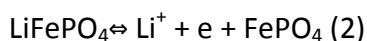
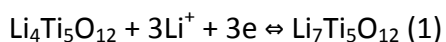
Можно использовать цианидные комплексы металлов или восстановление металлов боргидридом или гипофосфитом натрия (последовательное наращивание слоёв) Возможны и иные схемы.

06. «Литий или дрова?» (базовая)

Условие

Практически ни одно современное портативное автономное электронное устройство не обходится без использования литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в качестве источников энергии. Ультратонкие мобильные телефоны, которые нужно заряжать всего несколько раз в месяц, сверхлегкие ноутбуки, способные к длительной автономной работе - все это, еще недавно казавшееся несбыточной мечтой, сегодня благодаря развитию нанотехнологий становится частью повседневной жизни общества.

Простейший литий-ионный аккумулятор состоит из катода и анода, соединенных между собой проводником (внешней электрической цепью) и погруженных в раствор соли лития (LiPF_6 или LiClO_4) в органическом (апротонном) растворителе. В качестве анода часто используется титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, тогда как наиболее перспективным катодным материалом является оливин LiFePO_4 . Реакции, протекающие на этих электродах, можно представить следующим образом:



1) Почему в аккумуляторах используется именно литий, хотя по распространенности на Земле он занимает всего лишь 32 место, к тому же дорог и химически агрессивен? Нельзя ли его чем-нибудь заменить? (3 балла).

2) Поясните, в каком направлении протекают полуреакции (1) и (2) при зарядке и разрядке аккумулятора. За счет чего возникает электрический ток? (2 балла). Почему выбраны именно эти соединения? (2 балла)

3) В более старых моделях ЛИА в качестве катодного материала использовался кобальтит лития LiCoO_2 , тогда катодная полуреакция может быть представлена следующим образом: $\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e} + \text{CoO}_2$. Однако, устройства с такими катодами оказались опасными, например, в мире ежегодно в руках пользователей взрывалось более 100

мобильных телефонов. С чем это могло быть связано? Как Вы думаете, почему LiFePO_4 как катодный материал лучше, чем LiCoO_2 (**2 балла**)?

4) Одной из важнейших характеристик электродного материала для ЛИА является его обратимая электрохимическая емкость, то есть заряд, который может обратимо накапливаться данным материалом и извлекаться из него в ходе цикла заряда-разряда. Электрохимическая емкость обычно выражается в миллиамперах*час/грамм. Рассчитайте теоретическую электрохимическую емкость оливина FePO_4 (**1 балл**).

5) В реальных условиях электрохимическая емкость материала всегда меньше теоретической. Максимальные значения емкости, близкие к теоретическим, достигаются для наноматериалов. Почему именно наноматериалы обладают таким уникальным свойством? (**2 балла**)

6) Предложите способ получения электродного наноматериала на основе LiFePO_4 из доступных реагентов. Как можно контролировать размер и форму наночастиц оливина при синтезе? (**2 балла**) Зачем в ряде случаев при получении этого материала используют... обычный сахар? (**2 балла**)

7) Современный ноутбук, способный работать до 10 часов без подзарядки, содержит около 3 кг LiFePO_4 . Оцените, сколько дров с теплотой сгорания 10^6 Дж/кг понадобилось бы сжечь, чтобы выделившейся энергии было достаточно для обеспечения такой же продолжительной работы ноутбука. Учтите, что обратимая электрохимическая емкость материала составляет 95% от теоретической, а напряжение работы такого ЛИА составляет 3.5 В. Также известно, что при сгорании дров в полезную работу можно превратить не более 25% выделившейся энергии (**2 балла**).

Решение

1)

а) Литий – один из самых легких элементов, поэтому запасенная таким образом энергия в расчете на массу материала будет больше, чем в случае использования более тяжелых элементов.

б) Катион лития – один из самых маленьких катионов, следовательно, он легко может внедряться в полости и пустоты в разнообразных каркасных и слоистых структурах.

в) Малый размер катиона лития обуславливает также его высокий коэффициент диффузии, то есть способность к быстрому перемещению внутри электродного материала и в растворе электролита.

2) При зарядке аккумулятора под действием внешнего тока полуреакции (1) и (2) идут в прямом направлении, при разрядке эти процессы самопроизвольно протекают в обратном. Так как при разрядке ионы лития самопроизвольно движутся от анода к катоду через электролит, то для сохранения электронейтральности системы в том же направлении должны двигаться и электроны во внешней цепи, то есть возникает электрический ток.

3) По-видимому, взрывоопасность таких устройств была связана с тем, что при зарядке аккумулятора на катоде могло происходить образование оксида CoO_2 . Так как соединения кобальта (+4) – сильнейшие окислители, а катод соприкасается с электролитом, в состав которого входят горючие органические компоненты, можно предположить, что в этом случае возможна спонтанная бурная окислительно-восстановительная реакция, что и приводило к внезапному взрыву. Поскольку железо (+3) намного более слабый окислитель, чем кобальт (+4), вероятность неконтролируемого окислительно-восстановительного процесса с участием электролита намного меньше, особенно если аккумулятор сделан на специальном промышленном производстве, а не в подпольном китайском цехе.

4) 1 моль LiFePO_4 весит 157.8 г/моль и может запасти 96500 Кл/моль электричества. Учитывая, что 1 Кл = 1 Ахс или 1000 мА/3600 1/ч = 0.278 мАхч, получим $C = 96500 \text{ Кл/моль} / 157.8 \text{ г/моль} = 611.5 \text{ Кл/г} = 170 \text{ мАхч/г}$

5) Очевидно, что чем меньше частицы, из которых состоит электродный материал, тем больше площадь поверхности соприкосновения электрода с раствором электролита, тем больше ионов лития могут одновременно мигрировать из раствора электролита в материал электрода и наоборот. Однако, если электрод будет состоять из отдельных частиц атомного размера, то в этом случае он не будет иметь регулярную кристаллическую структуру с полостями и каналами, куда могут внедряться ионы лития, а будет просто аморфным телом. Поэтому наноматериалы в этом плане являются уникальными и идеальными для этих целей материалами – они обладают большой площадью поверхности и в то же время сохраняют кристаллическую структуру соответствующей фазы.

6) Обычно исходят из твердых карбоната лития, дигидрофосфата аммония и оксалата железа II (точнее, его дигидрата). Синтез проводят при нагревании в токе инертного газа (иначе произойдет окисление железа) по уравнению:



Для того, чтобы при синтезе не происходила агрегация наночастиц, в реакционную смесь добавляется какой-либо посторонний компонент. Так как еще одной важной задачей является повышение электропроводности материала, в качестве постороннего компонента выступает сажа или какие-либо органические вещества (глюкоза, крахмал, полиэтиленгликоль и т.д.). Органический компонент не дает возможность наночастицам слипаться, а при выгорании в инертной атмосфере образует сажу, обволакивающую наночастицы и повышающую тем самым электропроводность материала. Таким образом, регулируя вид и количество органического компонента, можно получить наночастицы определенного размера и формы. Еще одним способом варьирования формы наночастиц LiFePO_4 является введение неорганических добавок, например, оксидов переходных металлов. Будучи добавленными даже в небольших количествах, такие оксиды существенно влияют на фазообразование в системе, вызывая формирование наночастиц различной формы.

7) Исходя из условия задачи, экспериментальная емкость материала составляет $170 \times 0.95 = 161.5 \text{ мАхч/г} = 581 \text{ Кл/г}$. Тогда общая энергия, необходимая для работы ноутбука, равна $581 \text{ Кл/г} \times 3000 \text{ г} \times 3.5 \text{ В} = 6100500 \text{ Дж}$. Полезная теплота сгорания дров составляет $10^6 \text{ Дж/кг} \times 0.25 = 250000 \text{ Дж/кг}$. Тогда масса дров равна $6100500 \text{ Дж} / 250000 \text{ Дж/кг} = 24.4 \text{ кг}$.

07. «Боевой наноалмаз» (базовая)

Условие

Известно, что наноалмазы могут образовываться при взрыве некоторых взрывчатых веществ (ВВ). Какие из следующих ВВ годятся для получения наноалмазов: дымный порох, ТНТ, БТФ, гексоген, тринитроглицерин, пироксилин? Ответ обоснуйте (**3 балла**), приведите химические формулы данных ВВ (**1 балл**).

Таблица. Параметры взрыва ВВ.

ВВ	дымный порох	ТНТ	БТФ	гексоген	нитроглицерин
<i>P</i> , ГПа	<1	19	33	35	25
<i>T</i> , К	2400	2800	5100	3400	3100

На рис. 1 представлена диаграмма состояния углерода. На основании этой диаграммы и данных, указанных в таблице, выберите два ВВ, которые при взрыве в соотношении 1:1 по массе создают условия, наиболее благоприятные для синтеза наноалмазов. Обоснуйте свой выбор. (**3 балла**)

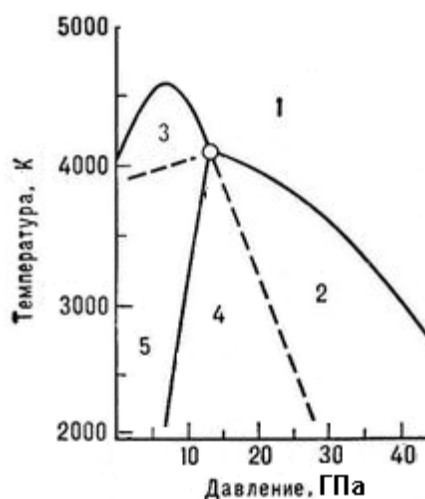


Рис. 1. Области существования углерода в различных состояниях (диаграмма состояния): 1 — жидкость; 2 — стабильный алмаз; 3 — стабильный графит; 4 — стабильный алмаз и метастабильный графит; 5 — стабильный графит и метастабильный алмаз.

В одной статье упоминалась предложение «искать искусственные месторождения <алмазов> на полях сражений и местах артиллерийских боев». Оцените перспективы разработки этих месторождений. (1 балл)

Можно ли получить наноалмазы какими – либо иными способами (2 балла)? Для каких практических целей получают наноалмазы (2 балла)?

Решение

Какие из следующих ВВ годятся для получения наноалмазов: дымный порох, ТНТ, БТФ, гексоген, нитроглицерин, пироксилин? Ответ обоснуйте (3 балла), приведите химические формулы данных ВВ.

Дымный порох KNO_3, S, C

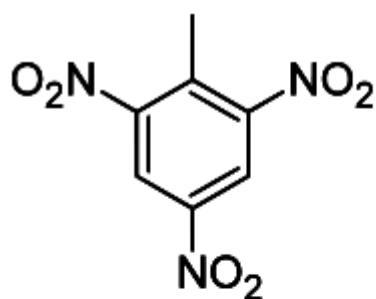
ТНТ (тринитротолуол) $C_7H_5N_3O_6$

БТФ (бензотрифуроксан) $C_6N_6O_6$

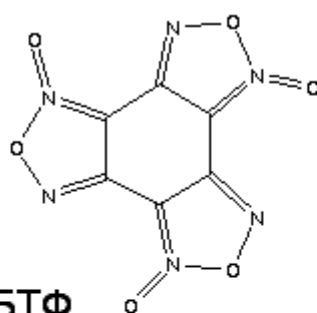
Гексоген (циклотриметилентринитрамин) $C_3H_6N_6O_6$

Нитроглицерин $C_3H_5N_3O_9$

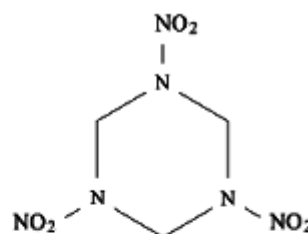
Пироксилин (тринитрат целлюлозы) $C_6H_7(NO_2)_3O_5$



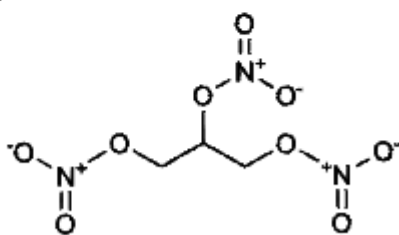
ТНТ



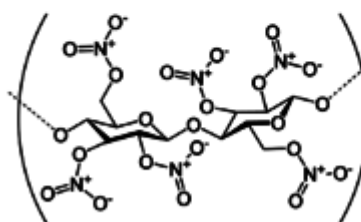
БТФ



Гексоген



нитроглицерин

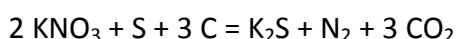


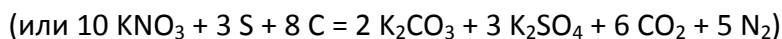
пироксилин

Рисунок – иллюстрация к ответу.

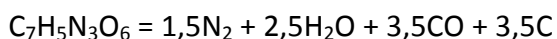
Необходимым условием получения наноалмазов является выделение при взрыве существенных количеств углерода. Запишем уравнения реакций:

а) Дымный порох

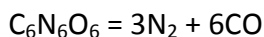




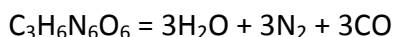
б) ТНТ (тринитротолуол)



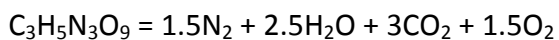
в) БТФ (бензотрифуроксан)



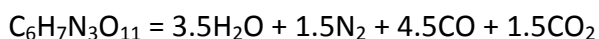
г) Гексоген (циклотриметилентринитрамин)



д) Нитроглицерин



е) Пироксилин (тринитратцеллюлозы), $\text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_3\text{O}_5$



Таким образом, только при взрыве ТНТ наблюдается образование углерода.

На основании этой диаграммы и данных, указанных в таблице, выберите два ВВ, которые при взрыве в соотношении 1:1 по массе создают условия, наиболее благоприятные для синтеза наноалмазов. Обоснуйте свой выбор.

Первый компонент служит источником углерода – это ТНТ. Отметим на диаграмме точками условия взрыва индивидуальных ВВ.

Порох не подходит, т.к. он сместит условия взрыва в область устойчивости графита.

Нитроглицерин по характеристикам мало отличается от ТНТ, но образует при взрыве окислительную атмосферу (кислород), что отрицательно скажется на условиях роста наноалмазов.

Параметры взрыва смеси БТФ и ТНТ могут выйти за верхнюю границу области существования алмаза.

Гексоген – лучший второй компонент. При взрыве формирует инертную атмосферу и «переводит» условия взрыва из области возможного метастабильного существования графита в область стабильности алмаза.

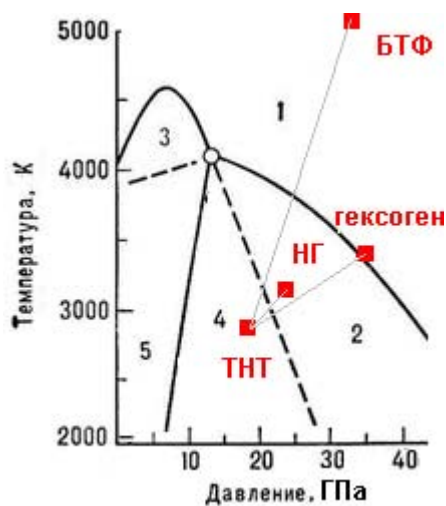


Рисунок – иллюстрация к ответу.

В одной статье упоминалась предположение «искать искусственные месторождения <алмазов> на полях сражений и местах артиллерийских боев». Оцените перспективы разработки этих месторождений.

Попав на воздух, раскаленные частицы сгорят. Если что-то и останется, «добыть» весомые количества наноалмазов, рассеянных и смешанных с землей, будет крайне сложно. Приведенное утверждение больше походит на шутку.

Можно ли получить наноалмазы какими – либо иными способами?

Да, можно. Кроме детонационного синтеза также широко применяются:

- синтез при сверхвысоких давлениях и температурах (нагревание при статическом давлении);
- электронно- и ионно-лучевые методы, использующие облучение углеродсодержащего материала пучками электронов и ионами аргона;
- химическое осаждение углеродсодержащего пара при высоких температурах и давлениях (CVD);
- получение из суспензии графита в органическом растворителе при ультразвуковой обработке (давление 1 атм., комнатная температура).

Примеры описания методов:

Нагрев при статическом давлении. Метод, максимально приближенный к предполагаемой природной схеме возникновения алмазов. Условия синтеза (T , p), как правило, отвечают нижней границе существования объемной фазы алмаза, чтобы ограничить скорость роста и получить наноразмерные частицы.

CVD (химическое осаждение из газовой фазы): представляет собой пропускание смеси углерод-содержащего газа (чаще метан, может быть с примесью CO, иногда используют C_{60}) с водородом (реже – азотом) через кварцевую трубку с подложкой для роста наноалмазов. Нагрев смеси производится при помощи ультразвука, что вызывает распад,

как метана, так и водорода с образованием простых веществ. Далее углерод осаждается на подложку, причем, не смотря на то, что графита получается больше, чем алмазов, графит взаимодействует с водородом и, таким образом, удаляется из рабочей камеры.

Для каких практических целей получают наноалмазы?

- в качестве сорбентов, катализаторов, неподвижной фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ);
- как компонент смазок, машинных масел, полировочных композиций;
- как добавка к электролитическим и другим осадительным ваннам;
- введение в композитные электрохимические покрытия для повышения износостойкости, адгезии к покрываемой поверхности, антикоррозионной стойкости, увеличения микротвердости, снижения коэффициента трения, уменьшения пористости;
- введение в полимерные материалы для увеличения прочности резин, роста степени вулканизации и когезионной прочности;
- доставка лекарств в больные клетки (не вызывают воспаление клетки после выпуска лечебного препарата);
- в медицине: как катализатор дезактивации микотоксинов, в составе комплексного контраста для магнитно-резонансной томографии;
- и т.д.

Положительно оценивались любые разумные предложения по использованию наноалмазов.

08. «Клинок Саландина» (базовая)

Условие

Клинок арабского принца Саландина, описанный Вальтером Скоттом в романе «Талисман», был обязан своими удивительными качествами вуцу – материалу, из которого он изготовлен. Во времяковки вуца толщина изделия уменьшается в несколько раз. Считают, что вуц изобрели металлурги Древней Индии. Для его получения в глиняный горшок помещали смесь измельченной железной крицы и древесного угля. Тигель закрывали крышкой и нагревали при температуре белого каления до тех пор, пока при встряхивании тигля не слышался хлюпающий звук. После этого тигель медленно охлаждали в течение нескольких дней. Полученный слиток не поддается ковке при комнатной температуре – он слишком хрупкий. Поэтому чтобы изготовить клинок, мастер нагревал заготовку в печи до тех пор, пока она не становилась «цвета королевского пурпура», а затем ковал. По средневековой традиции горячий клинок положено было

вонзить в тело молодого раба, так как считалось, что сила раба переходит клинку. Если вместо этого, мастер оставлял раскаленный клинок остывать на воздухе, хороший клинок не получался.

Что представляет собой вуц с химической точки зрения? (1 балл)

Какие свойства отличают вуц от других материалов для клинков и сабель? (2 балла)

Что такое крица, как ее получали? (2 балла)

Что означало появление хлюпающего звука? (1 балл)

Зачем тигель медленно охлаждали, а потом нагревали до «цвета пурпура»? (2 балла)

Как влияет ковка на прочность изделия? (2 балла)

С какой целью раскаленный клинок вонзали в раба? Какую замену этой жестокой средневековой процедуре вы можете предложить? (2 балла)

Клинки, изготовленные из вуца, часто имеют красивый узор (см. рисунок). Как его получают? Чем он образован? (2 балла)



© Архангельские

Решение

- 1) Вуц – это высокоуглеродная («дамасская») сталь (1,2 – 2% C), состоящая из цементита (Fe_3C) (и как считают некоторые оптимисты нанотехнологических подходов – углеродных нанотрубок), распределенных в матрице из мартенсита.
- 2) Дамасские клинки твердые и упругие.
- 3) Крица – это железо, которое получали восстановлением минералов железа углем в горне. Крицу очищали от шлаков и карбидов ковкой. Она представляла собой мягкое железо, содержащее небольшое количество углерода.
- 4) При температуре белого каления ($1200^{\circ}C$) железо науглероживали. Тигель закрывали крышкой во избежание попадания кислорода. При этой температуре железо переходит в гамма-модификацию, оставаясь твердым. Гамма-железо способно растворять значительно больше углерода, чем альфа-железо, устойчивое при комнатной температуре. По мере растворения углерода в железе температура его плавления

понижается. Как только доля углерода в гамма-железе достигает 2%, железо начинает плавиться при 1200°C, что мастер и определял по появлению хлюпающего звука. Этот звук означает – железо поглотило необходимое количество углерода.

- 5) Медленное охлаждение проводят с целью обеспечить равномерное распределение углерода в стали. Когда температура опускается ниже 700°C, часть углерода выделяется в виде цементита – карбида железа, который образует сетку, окружающую твердый раствор железа в альфа-железе (аустенит). Сетка цементита придает вуцу хрупкость. Чтобы сделать вуц не только твердым, но и упругим, необходимо раздробить эту сетку. Для этого заготовку нагревают примерно до 800°C (цвет металла вишневый, соответствует благородному пурпуру).
- 6) Горячий металл (в нем железо опять перешло в гамма-модификацию) становится ковким. Ковка позволяет разрушить сетку цементита, сделать изделие менее хрупким.
- 7) Клинок вонзали в тело раба с целью закалки – быстрого охлаждения. Уже давно для это используют воду или слабый раствор поваренной соли. Закалка приводит к тому, что железо не успевает перейти в альфа-форму, а образует мартенсит – вытянутую тетрагональную структуру, в которой больше места для углерода. Отдельные зерна мартенсита разделены кристаллами цементита (остатками цементитной сетки) и связаны («цементированы») углеродными нанотрубками, которые при ковке в отличие от хрупкого цементита не разрушаются.
- 8) Красивый узор клинков проявляется при травлении поверхности кислотами и полировке. Он образован разрушенной сеткой из цементита.

Эти ответы очень упрощенно отражают лишь малую долю научных, материаловедческих и химических, открытий, сделанных за всю историю человечества при получении материалов на основе железа. Это и искусство, и наука, и технология. Реальная картина сложна, красива и многогранна.

09. «Биомиметические сенсоры» (базовая)

Условие

1. Прочитайте отрывок из научного обзора и заполните пропуски.

«В основе биомиметических сенсоров на лежит взаимодействие диоксинов с синтетическими олигопептидами. Фактически речь идет о создании прототипа рецептора Ah, реагирующего на ароматические углеводороды в живых клетках. Высокая селективность такого рецептора навела ученых на мысль о создании его искусственного аналога, служащего для определения диоксинов. Строение комплекса AhRdioxin, образуемого при взаимодействии рецептора с диоксином, пока не определено, что не позволяет однозначно описать механизм его действия и затрудняет направленный поиск синтетического аналога. В качестве основы для создания рецептора вначале использовали Phe-Gln-Gly, а затем – серию, например, Asn-Phe-Gly-Gln-Ile. Для создания устройства прибегают к хемосорбции этих веществ, по аналогии с хемосорбцией тиолов на поверхности С этой целью последовательность аминокислотных фрагментов по краям дополняется остаткамисодержащей аминокислоты, которая

взаимодействует с тонким слоем золота, напыленным на микрокристалл кварца микровесов. Иммунизацию пептидов А, В и С проводили погружением покрытой золотом кварцевой пластинки в 1мМ водно-этанольный раствор (1:1 по объему) при комнатной температуре в темноте в течение 24 ч. Взаимодействие иммобилизованного пептида с носит характер и приводит к увеличению кристалла кварца. Это увеличение соответствующее связыванию диоксинов олигопептидом, фиксируют как изменение резонансной частоты кварцевого кристалла» (5 баллов).

2) Что называют биомиметикой (2 балла)?

3) С какой целью на кварцевую поверхность наносят слой золота (2 балла)?

4) Что позволяет иммобилизовать пептид на поверхности (2 балла)?

5) Сколько существует различных пентапептидов, изомерных Asn-Phe-Gly-Gln-Ile (1 балл)?

6) Оцените, насколько изменится масса кварцевой пластинки площадью 1 мм² (толщиной пренебречь), на каждом квадратном микрометре которой находится в среднем 104 полипептидов Asn-Phe-Gly-Gln-Ile, при ее взаимодействии с 2,3,7,8-тетрахлордибензо-р-диоксином (2 балла).

Решение

1) «В основе биомиметических сенсоров на **диоксины** лежит взаимодействие диоксинов с синтетическими олигопептидами. Фактически речь идет о создании прототипа рецептора Ah, реагирующего на ароматические углеводороды в живых клетках. Высокая селективность такого рецептора навела ученых на мысль о создании его искусственного аналога, служащего для определения диоксинов. Строение комплекса AhRdioxin, образуемого при взаимодействии рецептора с диоксином, пока не определено, что не позволяет однозначно описать механизм его действия и затрудняет направленный поиск синтетического аналога. В качестве основы для создания рецептора вначале использовали **трипептид** Phe-Gln-Gly, а затем – серию **пентапептидов**, например, Asn-Phe-Gly-Gln-Ile. Для создания устройства прибегают к хемосорбции этих веществ, по аналогии с хемосорбцией тиолов на поверхности **золота**. С этой целью последовательность аминокислотных фрагментов по краям дополняется остатками **сера**содержащей аминокислоты **цистеина**, которая взаимодействует с тонким слоем золота, напыленным на микрокристалл кварца микровесов. Иммунизацию пептидов А, В и С проводили погружением покрытой золотом кварцевой пластинки в 1мМ водно-этанольный раствор (1:1 по объему) при комнатной температуре в темноте в течение 24 ч. Взаимодействие иммобилизованного пептида с **диоксином** носит **электростатический** характер и приводит к увеличению **массы** кристалла кварца. Это увеличение **массы**, соответствующее связыванию диоксинов олигопептидом, фиксируют как изменение резонансной частоты кварцевого кристалла»

2) Биомиметика (от лат. bios — жизнь, и mimesis — подражание) — подход к созданию технологических устройств, идея и основные элементы которых заимствованы из живой природы. Примером биомиметики служит создание полимерных материалов, имитирующих нановолоски на коже некоторых пресмыкающихся, благодаря которым они удерживаются на гладких поверхностях.

3) Слой золота наносят на кварцевую поверхность с целью иммобилизации пептида, который не взаимодействует с кварцем

4) Образующийся монослой пептида иммобилизуется на поверхности благодаря взаимодействию атомов золота с тиольными группами пептида.

5) 120

6) $1\text{мм}^2 = 10^6\text{ мкм}^2$, поэтому на каждой стороне пластинки иммобилизовано 10^{10} пентапептидов. Предполагаем, что каждый пентапептид связывается с одной молекулой диоксина ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_4$, $M = 322\text{ г/моль}$).

$$m(\text{г}) = (N \cdot M) / N_A = (2 \cdot 10^{10} \cdot 322\text{ г/моль}) / (6,02 \cdot 10^{23}\text{ моль}^{-1}) = 1,08 \cdot 10^{-11}\text{ г}$$

10. «Бионанокатализаторы в каждом из нас» (базовая)

Условие

Химические реакции в биологических системах редко протекают в отсутствие катализаторов. Роль таких катализаторов выполняют специфические белки, называемые ферментами. Всем ферментам свойственна высокая каталитическая активность и специфичность.

Скорость и энергия активации реакции разложения пероксида водорода в присутствии различных катализаторов

Катализатор	Скорость реакции $\left(-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}\right)$, моль/(л·с)	E_a (кДж/моль)
Нет	10^{-8}	71
НВг	10^{-4}	50
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	10^{-3}	42
Фермент пероксидаза	10^7	8

Общие принципы названия ферментов такие: обычно ферменты именуют по типу катализируемой реакции, добавляя суффикс *-аза* к названию субстрата (например, алкогольдегидрогеназа — фермент класса дегидрогеназ, катализирующий окисление спиртов до альдегидов и кетонов; лактаза — фермент, участвующий в превращении лактозы). Таким образом, различные ферменты, выполняющие одинаковую

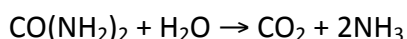
функцию, имеют одинаковое название. Такие ферменты различают по другим свойствам, например, по оптимальному рН (щелочная фосфатаза) или локализации в клетке (мембранная АТФаза). Исходя из данных принципов названия ферментов, назовите субстрат и приведите реакцию, которую катализирует фермент уреазы? **(1 балл)**

Высокую активность ферментов можно объяснить за счет понижения энергии активации катализируемой реакции за счет образования фермент-субстратного комплекса в качестве промежуточного соединения. При этом субстрат присоединяется к специфическому участку на ферменте, называемому активным центром. Активный центр – трехмерное образование, при этом на активный центр приходится относительно малая часть от общего объема фермента. Субстраты относительно слабо связаны с ферментами – энергия связи от 10 до 50 кДж/моль. Специфичность связывания субстратов зависит от строго определенного расположения атомов в активном центре – субстрат связывается с активным центром, только в случае если он соответствует ему по форме. Это и определяет высокую селективность ферментов. Роль активных центров в ферментах чаще всего играют ионы металлов, координированные аминокислотными остатками, так например, ионы железа и меди являются активным центром ферментов оксидаз, ионы никеля – активный центр гидролаз и гидрогеназ, ионы цинка также выступают в качестве активного центра гидролаз. Приведите строение активного центра уреазы **(1 балл)** и возможные механизмы взаимодействия активного центра с субстратом **(3 балла)**.

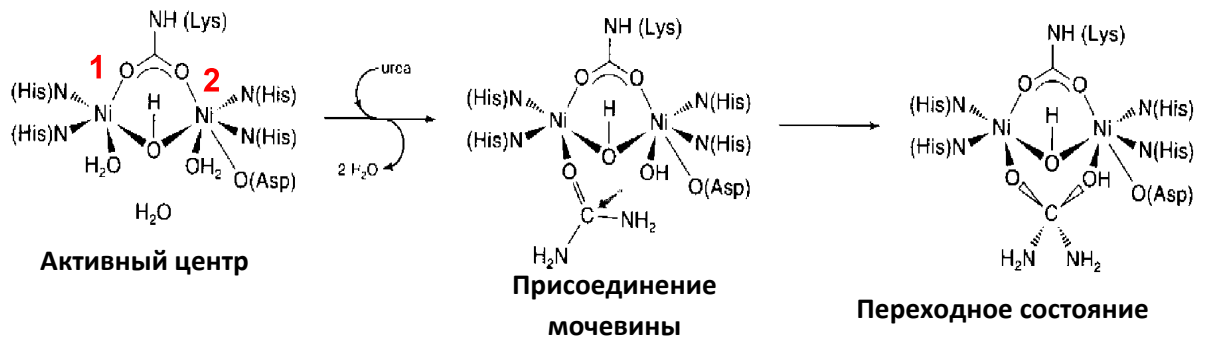
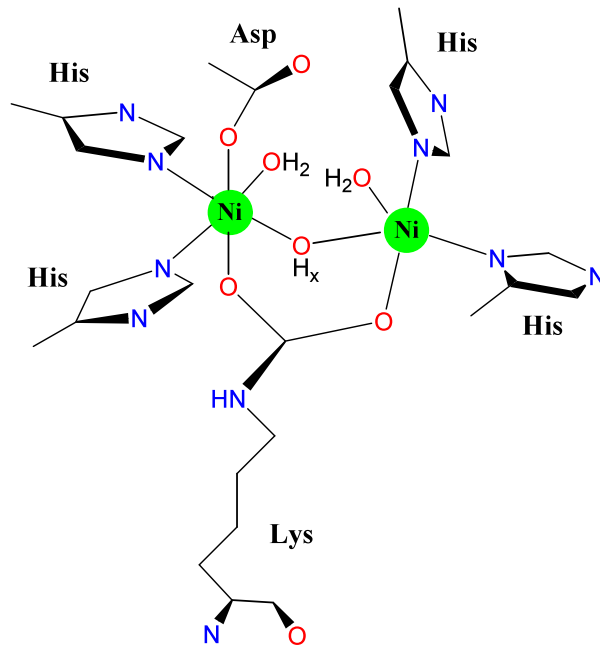
В настоящее время ферменты широко используются для создания биосенсоров, к преимуществам таких сенсоров следует отнести высокую селективность и хорошее быстрое действие. Предложите принципиальную схему устройства сенсора на основе уреазы для определения наличия субстрата в исследуемом растворе, что будет служить сенсорным сигналом? **(5 баллов)**. При этом учтите, что для проведения ферментативного катализа растворы белков практически не используют, поскольку после проведения реакции ферменты требуется отделить от раствора. Общеизвестным решением данной проблемы является иммобилизация белков, то есть закрепление белка на какой-либо поверхности. Выберите метод иммобилизации и наноматериал, на который будет проводиться иммобилизация, для создания высокоэффективного сенсора на основе уреазы, обладающего высокой стабильностью во времени **(4 балла)**. Какие внешние факторы и условия могут полностью вывести такой биосенсор из строя или привести к выдаче им ложных сигналов **(2 балла)**?

Решение

1. Фермент уреазы – гидролитический фермент из группы амидаз, обладающий специфическим свойством разлагать мочевины на углекислый газ и аммиак:

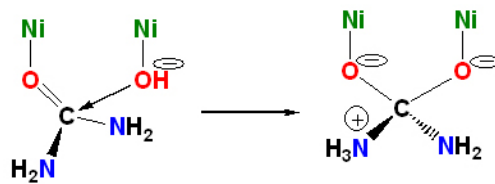


2. Активный центр уреазы содержит два иона Ni^{2+} , один из ионов (к.ч.=6) координирован двумя остатками гистидина, остатком аспрагина, мостиковым атомом кислорода, молекулой воды и атомом кислорода лизинового остатка; другой (к.ч.=5) координирован двумя остатками гистидина, молекулой воды, мостиковым атомом кислорода и кислородом и атомом кислорода лизинового остатка.

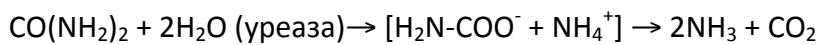
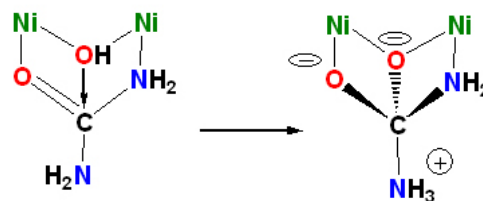


3. Механизм ферментативного действия уреазы

Монодентное связывание и активация

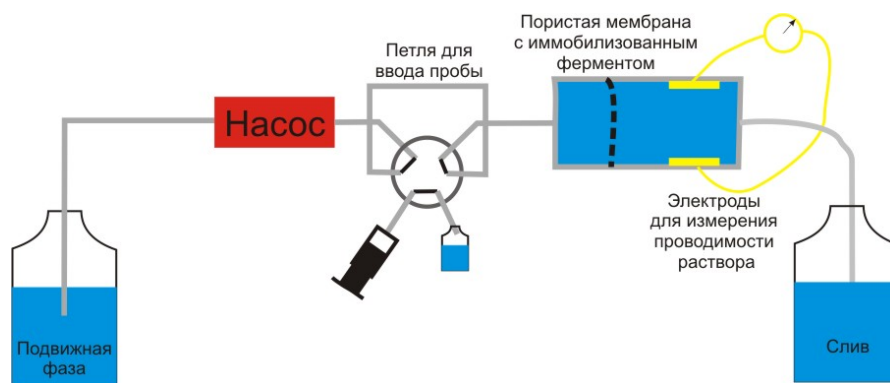


Бидентатное связывание и активация



Карбамат

4. Принципиальная схема сенсора на основе уреазы:



В качестве подвижной фазы используется вода, ввод пробы осуществляется при помощи петли, проба с подвижной фазой проходит через пористую мембрану с иммобилизованной уреазой. При прохождении мочевины через мембрану происходит её гидролиз в результате чего в растворе образуются ионы NH_4^+ и CO_3^{2-} , которые увеличивают проводимость раствора. Сенсорным сигналом служит величина проводимости раствора. Иммобилизация фермента на пористой матрице необходима, поскольку в данном случае вся проба проходит через поры и взаимодействует с ферментом, что резко повышает чувствительность сенсора.

5. Различают два основных метода иммобилизации: физический и химический.

При физической иммобилизации фермент не связан с носителем ковалентными связями, различают 4 типа физической иммобилизации:

- Адсорбция на нерастворимых носителях. В данном случае иммобилизация проводится путем контакта водного раствора, содержащего фермент, с твердой подложкой. После отмывания подложки от неадсорбировавшегося белка иммобилизованный фермент готов к использованию. Белок удерживается на поверхности подложки за счет невалентных взаимодействий.
- Включение в поры геля, молекулы фермента включаются в трехмерную сетку из тесно переплетенных полимерных цепей, образующих гель. Среднее расстояние между цепями в геле меньше размера молекулы включенного фермента, поэтому он не может покинуть полимерную матрицу и выйти в окружающий раствор.
- Пространственное отделение фермента от остального объема реакционной смеси с помощью полупроницаемой перегородки (мембраны) общий принцип иммобилизации с использованием мембраны заключается в том, что водный раствор фермента отделяется от водного раствора субстрата мембраной, которая может пропускать небольшие молекулы субстрата, но не пропускает большие молекулы фермента.
- Включение в двухфазную среду, где фермент растворим только в одной из фаз.

К достоинствам физической иммобилизации следует отнести достаточную простоту и доступность данных методов, а также их универсальность. К недостаткам применения физических методов иммобилизации следует отнести слабую связь между ферментом и поверхностью (в случае адсорбционной иммобилизации) снижение каталитической активности иммобилизованного фермента за счет затрудненной диффузии и невозможность проведения ферментативных реакций с участием высокомолекулярных

субстратов (в случае иммобилизации в геле или пространственного отделения фермента), а также необходимость последующего разделения фаз, в случае использования двухфазной системы.

Химические методы иммобилизации позволяют создать более прочную связь фермент-субстрат, которая оказывается устойчивой в более широком диапазоне pH, концентраций других веществ, что в свою очередь, позволяет избежать десорбции фермента и загрязнения им целевых продуктов каталитической реакции. Однако химическая иммобилизация требует специфических реагентов и более сложного процесса изготовления образца. Прежде всего, необходим якорь – вещество, которое может образовывать прочные ковалентные связи, как с ферментом, так и с носителем. В качестве якоря может использоваться глутаральдегид.

Для создания стабильного сенсора можно применить подход физической иммобилизации путем пространственного отделения фермента от остального объема раствора с помощью нанопористой мембраны. Такая мембрана может быть изготовлена из мезопористого оксида кремния, либо из анодного оксида алюминия, при этом диаметр пор мембраны должен быть меньше диаметра глобулы уреазы в растворе. Также можно применить подход связанный с химической иммобилизацией фермента в пористой матрице, например в порах анодного оксида алюминия, что в значительной степени повысит чувствительность сенсора.

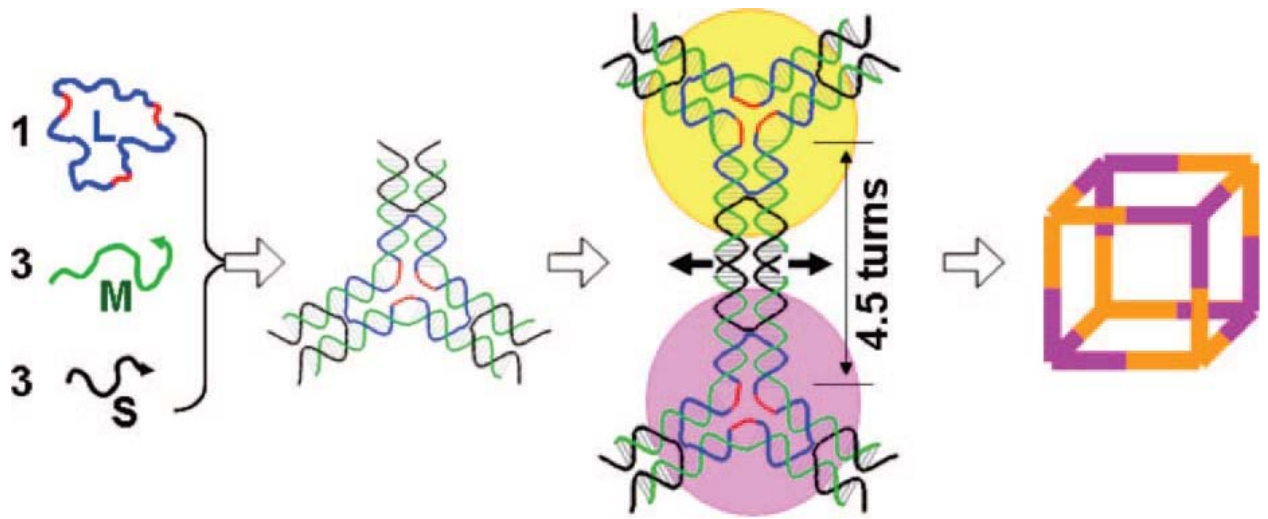
11. «Наноконструктор из ДНК» (повышенной сложности)

Условие

Узнавание комплементарными цепями ДНК друг друга позволяет создавать различные трехмерные конструкции в нанометровом диапазоне. Для получения таких конструкций сначала синтезируются олигонуклеотиды, которые потом, при смешивании в растворе, сами собираются в трехмерную структуру заданной архитектуры.

Самосборка (англ. [Self-assembly](#)) - это термин для описания процессов, в результате которых неорганизованные системы благодаря специфическому, местному взаимодействию компонентов систем, приходят к упорядоченному состоянию.

Вопрос 1. Каковы физико-химические причины процессов самосборки? (2 балла)



В одном из университетов штата Индиана был придуман кубик из нескольких цепей ДНК.

Нуклеотидная последовательность центрального элемента **L**, обозначенного синим с красными неспаренными участками (петли длиной 5 нуклеотидов):

5'-Agg CAC CAT CgT Agg TTT TTCT TgC CAg gCA CCA TCg TAg GTT TTT CTT gCC Agg CAC CAT CgT Agg TTT TTC TTg CC -3';

Нуклеотидная последовательность цепи **M**, обозначенной зеленым цветом:

5'-ACT ATg CAA CCT gCC Tgg CAA gCC TAC gAT ggA CAC ggT AAC g -3';

Нуклеотидная последовательность цепи **S**, обозначенной черным цветом:

5'-CgC gCg TTA CCg TgT ggT TgC ATA gTC ATg -3'.

Вопрос 2. Каково должно быть молярное отношение цепей L:M:S, чтобы они образовали куб? (1 балл)

Вопрос 3. Определите и обозначьте участки цепей **M** и **S**, которые образуют двойную спираль. Примите во внимание, что во взаимодействиях принимают участие только классические Уотсон-Криковские пары. Сколько оснований цепи **S** участвуют в образовании двойной спирали? (4 балла)

Вопрос 4. Рассчитайте суммарную энергию образования этих двуспиральных участков, если известно, что изменение свободной энергии при образовании пары оснований составляет 1,8 ккал/моль? Какова величина силы в Ньютонах, которую необходимо затратить для расплетания (разделения на отдельные цепи) этих двуспиральных участков? Примите, что длина одного основания составляет 0,33 нм. (3 балла)

Вопрос 5. Рассчитайте длину ребра этого куба, предполагая, что ДНК находится в стандартной В-конформации, то есть ее диаметр составляет в среднем 2 нм, а на одну пару оснований приходится 0,33 нм и в один оборот спирали входит 10 пар нуклеотидов. (2 балла)

Вопрос 6. Какой будет гидродинамический радиус куба, измеренный методом DLS (этот метод позволяет измерять радиус частиц, считая их сферическими)? **(2 балла)**

Вопрос 7. Посчитайте изменение расстояния между концами цепи M, которое произошло при образовании наноконструкции из полностью вытянутого олигонуклеотида, если в одноцепочечной ДНК на один нуклеотид приходится 0,43 нм. **(2 балла)**

Вопрос 8. Предложите другие пространственные фигуры, которые можно сложить из ДНК-наноконструктора. **(2 балла)**

Решение

Ответ 1:

Причиной самосборки является термодинамически выгодное формирование структур, происходящее с уменьшением свободной энергии системы. При этом происходит образование большого количества нековалентных связей (водородных, гидрофобных контактов, стекинга), каждая из которых сама по себе дает небольшой выигрыш в энергии, но все вместе они приводят в значительным энергетическим преимуществам.

Ответ 2.

Из рисунка следует, что соотношение цепей L:M:S составляет 1:3:3.

Ответ 3:

Учитывая, что у комплементарных цепей 3' конец одной цепи взаимодействует с 5'-концом другой цепи, и внимательно рассмотрев рисунок, на котором изображено, что черные концы как бы свисают, то есть не входят в двойную спираль, можно найти следующие соответствия:

M 3'-gC AAT ggC AC-

S 5'-CgC gCg TTA CCg Tg

T

S 3'-gTA CTg ATA CgT Tgg

M 5'-AC TAT gCA ACC-

Итого 10 пар в верхнем двуспиральном участке и 11 пар в нижнем двуспиральном участке. Всего 21 основание цепи **S** участвует в образовании двойной спирали.

Ответ 4.

$(1,8 \text{ ккал}/6,022 \cdot 10^{23}) \cdot 21 = 6,28 \cdot 10^{-20} \text{ ккал}$ или $2,62 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, поскольку $E = F \cdot L$, где $L = 0,33 \cdot 21 = 6,93 \text{ нм}$, то $F = 2,62 \cdot 10^{-19} / 6,93 \cdot 10^{-9} = 3,8 \cdot 10^{-10}$ или 380 пН

Ответ 5.

Поскольку на рисунке указано, что длина ребра составляет 4,5 оборота спирали, то есть 45 пар нуклеотидов, и длина на одну пару составляет 0,33 нм, то $0,33 \cdot 45 = 14,85$ нм. Это длина ребра без учета толщины ребра. Чтобы посчитать полную длину, нужно прибавить еще удвоенную толщину ребра, то есть $14,85 \text{ нм} + 4 \text{ нм} = 18,85 \text{ нм}$

Ответ 6.

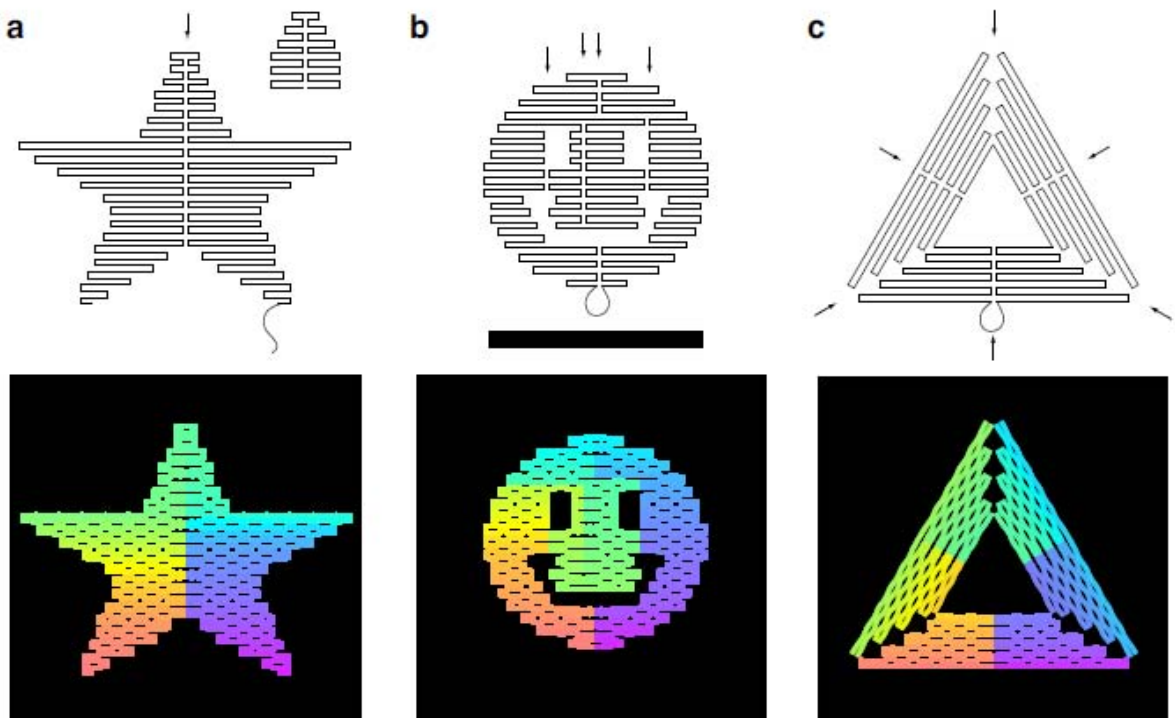
Если прибор измеряет радиус частиц в приближении сфер, значит нужно описать сферу вокруг куба и вычислить ее радиус. Диаметр сферы, описанной вокруг куба, равен его диагонали, то есть $a\sqrt{3}$. Длина ребра куба была посчитана в вопросе 5 и составляет 18,85 нм. Следовательно $(18,85 \cdot \sqrt{3})/2 = 16,3$ нм.

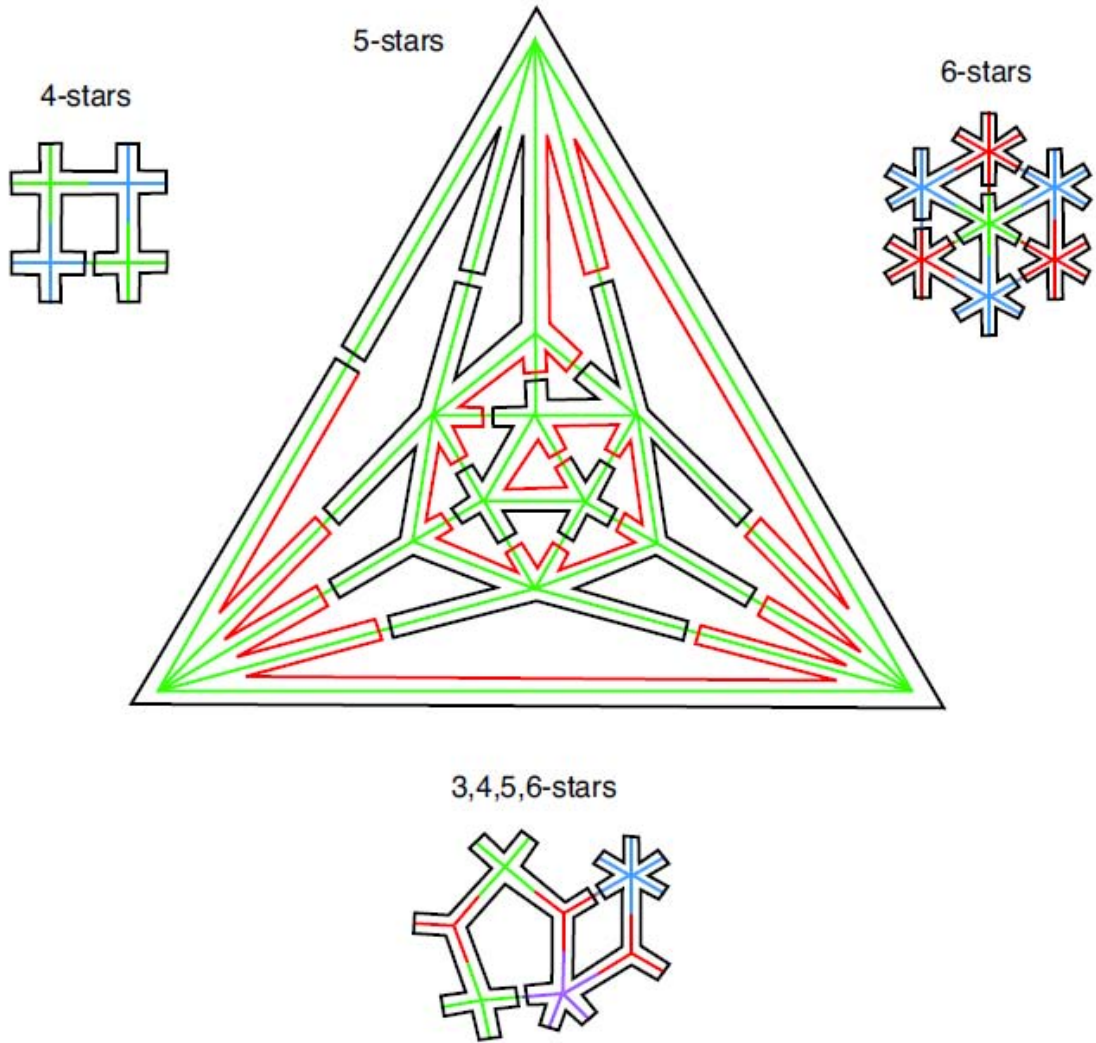
Ответ 7.

Всего в цепи **M** 43 нуклеотида, значит ее первоначальная длина была $43 \cdot 0,43 = 18,49$ нм. После образования двойной спирали расстояние между концами цепи уменьшилось и составило $43 \cdot 0,33 = 14,19$ нм. Поскольку образовался куб, то двойная спираль изогнулась на угол 90° , причем, как видно из рисунка, изгиб приходится примерно на середину цепи **M**, следовательно, расстояние между концами цепи равно длине гипотенузы прямоугольного треугольника с катетами, равными половине от длины двойной спирали, то есть $\sqrt{2} \cdot (14,19/2)^2 = 7,095\sqrt{2} = 10,03$ нм. Следовательно, разница в длине составляет $18,49 - 10,03 = 8,46$ нм

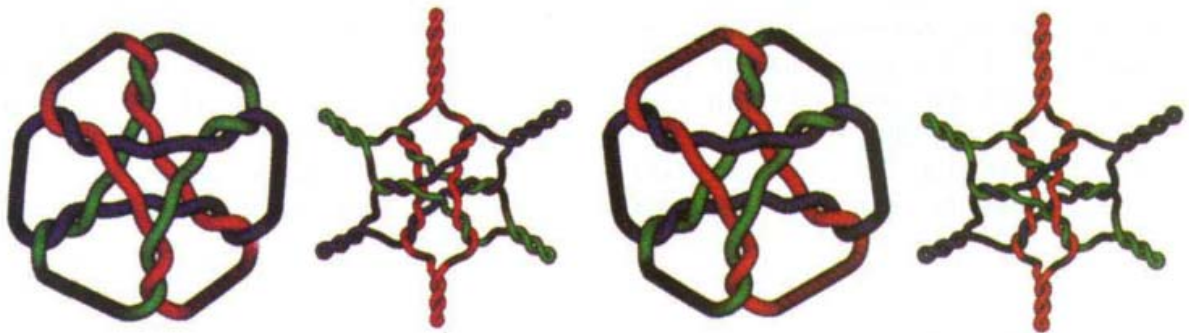
Ответ 8.

Можно создавать самые разнообразные конструкции. Вот только несколько примеров:





Paul W.K. Rothemund «Scaffolded DNA origami: from generalized multi-crossovers to polygonal networks»



Chengde Mao
Weiqiong Sun
Nadrian C. Seeman*

Assembly of Borromean
 rings from DNA

NATURE | VOL 386 | 13 MARCH 1997

12. «Искусственные мышцы» (повышенной сложности)

Условие

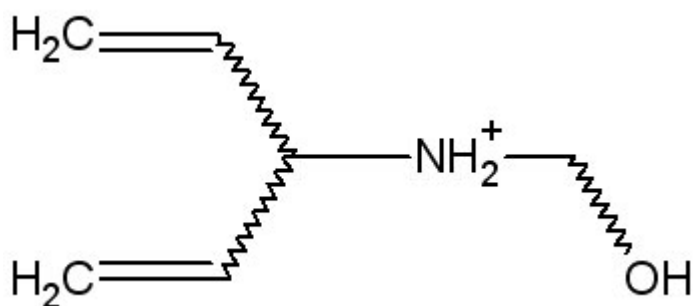
Важнейшая проблема современной технологии (и нанотехнологии, в том числе) – создание искусственных устройств, подражающих действию мышечных волокон, но превосходящих их по физическим свойствам или простоте управления. Ключевой элемент искусственной мышцы – материал, способный резко изменять свои размеры под действием внешних воздействий.

1. Рассчитайте (это будет интересно для сравнения с искусственными мышцами) относительное изменение длины метрового отрезка железной проволоки с диаметром 0.1 мм при изменении температуры от 0 до 50°C. Необходимые справочные данные найдите самостоятельно? (2 балла)

Основной недостаток большинства материалов, изменяющих свои геометрические размеры под действием внешних факторов – в изотропности таких изменений. Искусственные мышцы должны быть способны резко изменять свою длину, по возможности мало изменяя размеры по другим измерениям. Перспективными материалами являются полимеры, чья способность к волокнообразованию происходит от цепного строения (анизотропных) макромолекул. Большой интерес в последнее время привлекают полимеры на основе ротаксанов (что это за класс соединений? 1 балл).

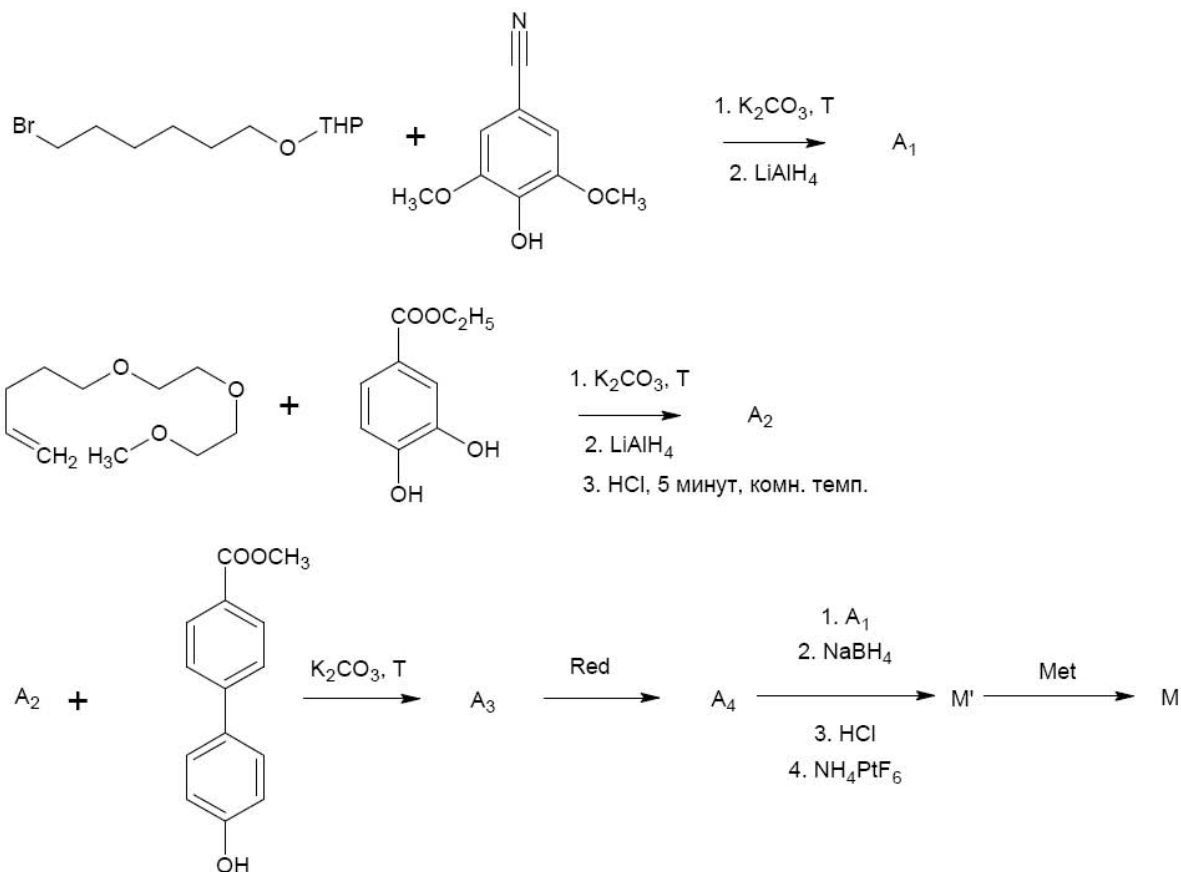
Синтез одной из подобных молекул описан ниже. Вначале синтезируется мономер М. При рассмотрении схемы учтите, что:

- ТНР – защитная группа, снимаемая в кислой среде
- в структуре A_2 имеется ароматическое кольцо и две кратные связи углерод-углерод
- Red – реагент, позволяющий мягко восстановить сложноэфирную группу до альдегидной
- Met – катализатор реакции метатезиса
- схематически структуру предмономера M' можно представить как



, где волнистыми линиями показаны гибкие структурные фрагменты, а прямыми – жесткие. При ответе на дальнейшие вопросы можно использовать именно такое схематическое представление.

- Мономер М построен из двух идентичных фрагментов, не связанных ковалентными связями.



2. Определите структуры соединений A_1 , A_2 , A_4 , M' , M . (4 балла)

3. Мономер M реагирует на изменение pH раствора, меняя свою конформацию. Схематически изобразите структуру M в кислой и щелочной средах. (1 балл)

Мономер M содержит гидроксильные группы, по которым происходит его конденсация в полимерную цепочку. Ее размеры сильно зависят от pH окружающей среды, а значит, волокна, изготовленные из такого полимера, будут при изменении реакции среды удлиняться или укорачиваться, преобразуя химическую энергию в механическую.

4. Будет ли полимерная цепочка укорачиваться или удлиняться при подкислении окружающего раствора, начиная от pH 10? (1 балл)

5. Оцените относительное удлинение полимерной цепочки, исходя из структуры мономера M . (2 балла)

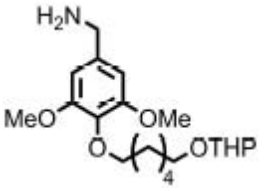
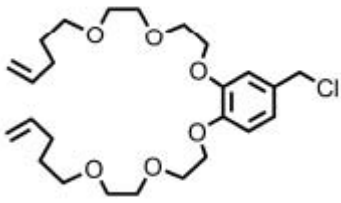
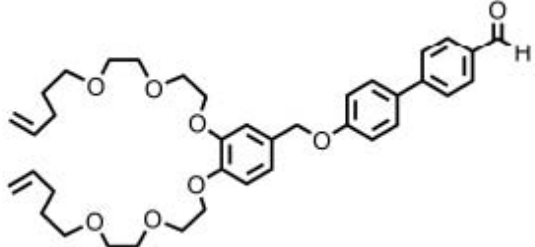
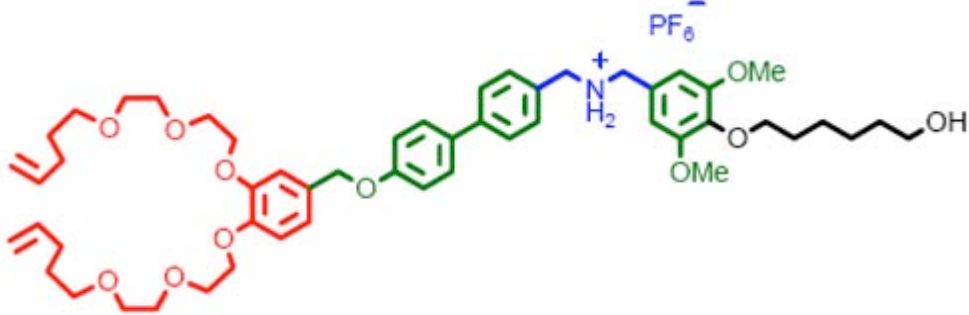
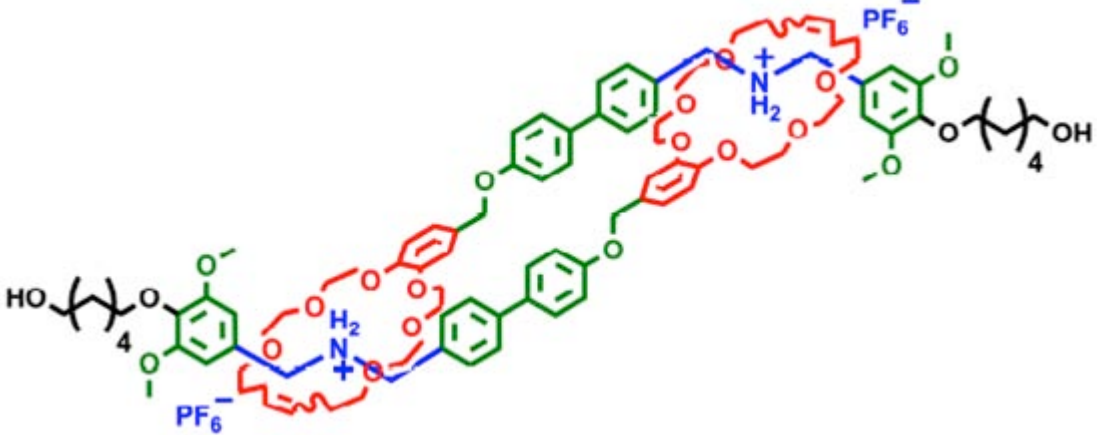
Решение

1. Проще всего относительное удлинение образца рассчитать, зная коэффициент линейного расширения железа – 10^{-5} . Это означает, что при повышении температуры на 50 градусов относительное удлинение проволоки составит $5 \cdot 10^{-4}$, то есть 0.05%. Несмотря на то, что в технических приложениях необходимо считаться и с такими небольшими изменениями размеров, очевидно, что для конструирования искусственных мышечных волокон обычные металлы непригодны.

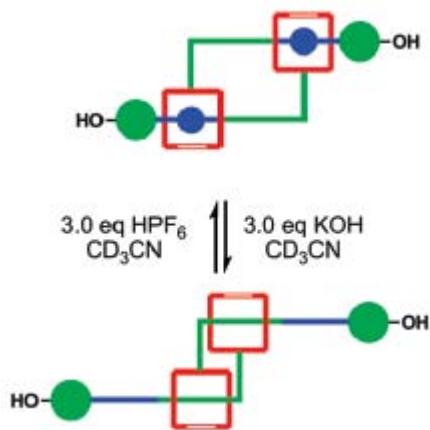
Ротаксаны - соединения, молекулы которых состоят из цикла и открытой цепи, проткнутой сквозь цикл. Из-за геометрических препятствий, создаваемых объемистыми группами на концах линейной части молекулы, разъединить такую композицию без разрыва химических связей невозможно.

2. Определите структуры соединений A₁, A₂, A₄, M', M (рис. 2). (4 балла)

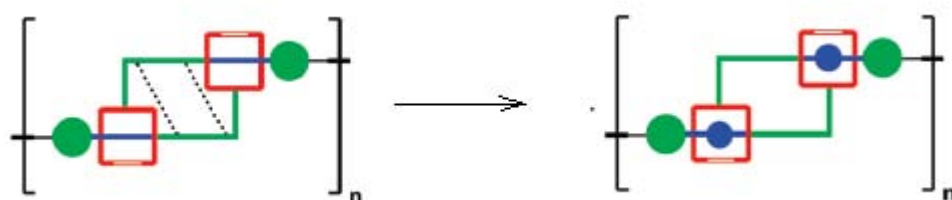
Рассуждения при расшифровке цепочки могут быть самыми разными, поэтому приведем лишь правильные структуры зашифрованных соединений.

A ₁		A ₂	
A ₄			
M'			
M			

3. Идея: в щелочной среде аминогруппа депротонируется, и водородные связи между ней и олигооксиметиленовым фрагментом разрушаются. Схематически:



4. Из приведенной в ответе на вопрос 3 схемы очевидно, что при подкислении каждое мономерное звено будет принимать более компактную конформацию, а значит, полимерная цепочка будет укорачиваться:



5. Точная оценка может варьироваться исходя из того, принимается конформация мономерного звена предельно вытянутой или нет, считаются ли связи в первом приближении идентичными по длине, или используются индивидуальные параметры для связей каждого типа.

Приблизительная оценка (исходя из числа связей, составляющих контурную длину мономера) показывает, что относительное изменение длины мономерного звена составляет около 20%. Экспериментальное определение гидродинамического радиуса дает изменения в 10%, так что самая грубая оценка дает удовлетворительный результат с учетом того, что полимер в растворе находится не в вытянутой конформации, а в конформации клубка, и при оценке не принималась во внимание длина «связок», соединяющих отдельные звенья в полимерную цепь.

Принимается любой разумный ответ при наличии обоснования.

РЕГИОНАЛЬНЫЙ ТУР

1. Слоновий питомник

Условие



Индийский слон – одно из самых больших прирученных человеком животных. В Индии слоны до сих пор используются для поднятия и перемещения различных грузов, в том числе бревен (в строительстве и пр.). Высота (рост) слона от копыт до холки – типично 4 метра, а длина, если его растянуть от кончика хобота до кисточки хвоста, - около 10 метров. При этом слон (но не слоненок, как на рисунке) может таскать бревна 1 метр в диаметре и длиной с него самого.

Спустимся в наномир, абсолютно пропорционально уменьшив все объекты. В наномире – свои бревна (одностенные углеродные нанотрубки) и их, при нашей определенной фантазии, могут таскать свои нанослоны ростом 10 нанометров (приставка «нано», как известно, означает одну миллиардную долю).

1.1. Какой при этом будет диаметр и длина углеродной нанотрубки для нашего нанослона? **(1 балл)**

1.2. Какую работу (в джоулях) совершит один такой нанослон, поднимая с «земли» одностенную углеродную нанотрубку в поле силы тяжести на высоту своего нанороста? **(6 баллов)** {данные можно получить, помня о том, что все уменьшено пропорционально!}

При расчете поверхностной плотности атомов углерода стоит учесть, что нанотрубка – это сетка шестиугольных ячеек из атомов углерода, покрывающих пространство сплошняком, свернутых сторона к стороне в замкнутый цилиндр с открытыми концами, причем любой атом углерода в ячейке принадлежит трем соседним ячейкам сетки.

Слон, конечно же, не может работать «за просто так», он все делает за сахар, причем так эффективно, что сколько съел сахара, столько и совершил работы по поднятию нанотрубок (при этом сахароза полностью окисляется в диоксид углерода и воду с выделением 5644 кДж энергии на 1 моль сахарозы).

1.3. Сколько наногамм сахара съест нанослон, чтобы переподнимать на свою холку 10 молей нанотрубок? **(3 балла)**

Напомним, что 1 а.е.м. и число Авогадро – константы, которые неизбежно появятся в Вашем решении, а чтобы не искать, скажем, что длина связи углерод – углерод в нанотрубке – 1.42 ангстрема.

Решение

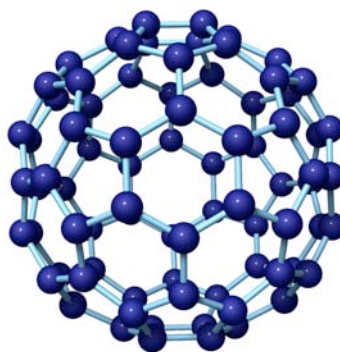
Как оказалось, это была самая сложная (но простая по сути) задача. Немного проверяет арифметику, планиметрию, немного - физику, немного - химию. Но главное, она проверяет аккуратность и внимательность. В принципе, на наш взгляд, такие задачи оптимальны. В среднем на нее у школьников уходил 1 час на полное решение (хотя мы рассчитывали минут на 20).

Ключевой момент - подсказка в условии задачи о "поверхностной плотности" углерода. Практически все арифметически правильно, по пропорциям, рассчитали размеры нанотрубки (это элементарно, 2.5 и 25 нанометров). Но вот потом начались сложности с высчитыванием массы нанотрубки. Это несколько тысяч атомов углерода, поэтому вполне можно было пренебречь зубчатой структурой на краях (из - за углеродных шестиугольников, из которых построена нанотрубка), и поэтому площадь просто определялась из формулы площади для цилиндра. Или же даже для прямоугольника, если мысленно трубку разрезать и развернуть. Одна сторона считалась равной длине, вторая бралась из формулы для длины окружности через радиус. Пока все просто. А вот потом надо было сообразить (хотя есть и другие варианты), что число атомов углерода можно определить, разделив всю эту площадь на площадь одного строительного поверхностного блока - шестиугольника из атомов углерода, а потом умножить на число атомов углерода, "уникально" принадлежащих каждому шестиугольнику. Площадь шестиугольника в нормальных школах не проходят, но это и НЕ НУЖНО помнить, надо разрезать шестиугольник на шесть треугольников, либо на прямоугольник и два треугольника, после этого она легко считается (правда, синусы для этого весьма пригодятся, но в 9 классе во многих случаях их уже проходят). Очень многие ошибались с числом атомов углерода в три раза, поскольку шестиугольники сочленены и КАЖДЫЙ атом углерода принадлежит трем соседним ячейкам, то есть только "треть" его уникальна. Так что у шестиугольника в сумме только "два" собственных углерода! После этого некоторые забывали умножить найденное число не только на 12 (относительная масса атома углерода), но и на "переводной коэффициент" - атомную единицу массы, что только и позволяет узнать массу нанотрубки не в атомных массах, а в реальных массах атомов, выраженных в граммах. После этой планиметрии, совмещенной с самыми основами химии, то есть атомно - молекулярного строения, наступала тривиальная физика. Надо было аккуратно подсчитать знаменитую mgh (m - масса нанотрубки, g - ускорение свободного падения, h - рост слона), не запутавшись в граммах, метрах и их производных. Конечно, ожидалось, что школьники скажут, что работа равна величине увеличения потенциальной энергии нанотрубки или силе (mg) на расстояние (h), но эту формулу многие просто брали без комментариев, хотя нужно было показать применимость именно этой формулы ($1.47 \cdot 10$ в степени -29 Джоуля). При условии

правильной работы с размерностью потом оставалось только вспомнить формулу сахарозы, записать с нужными коэффициентами уравнение ее сгорания и определить из условия равенства работы по поднятию нанотяжестей и теплоты сгорания сладости количество сахарозы. Если честно, требование подсчитать массу сахарозы для 10 молей нанотрубок, поднимаемых одна за другой в течении вечности одним нанослоном (как вариант было моментальное поднятие армией из 10 молей нанослонов каждым по одной нанотрубке!) возникло из -за того, чтобы не писать много нулей в ответе. Заодно нужно было школьникам вспомнить, что такое моль и, соответственно, что такое число Авогадро. После этого выходил правильный ответ (были участники, и далеко не один, которые это подсчитали!) 5.4 нанограмма. Вот такой прожорливый нанослон.

2. Мучаем углерод

Условие

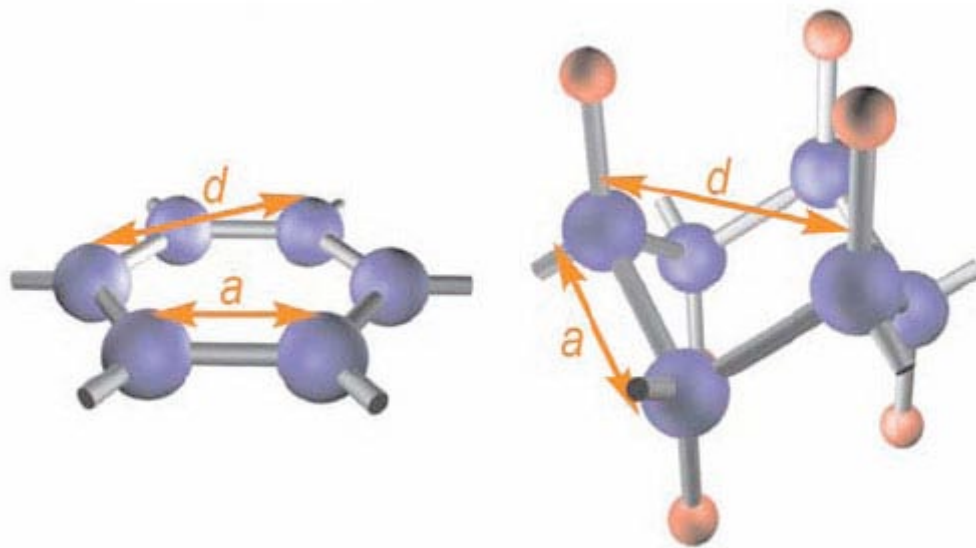


Шарики на рисунке – атомы углерода

При полном сгорании **0.01 моля** фуллерена получено **18.82 л** углекислого газа при нормальных условиях.

2.1. Найдите формулу фуллерена. (2 балла)

2.2. Чем фуллерен отличается от других «модификаций» углерода? (1 балла)



Структура графена (слева) и предполагаемая структура графана (справа). Красные шарики - атомы водорода, остальное - углерод.

2.3. Сколько **граммов графана** можно получить из **одного грамма графена**? (2 балла)

2.4. Назовите основные особенности графена, сколько придумаете. (1 балл)

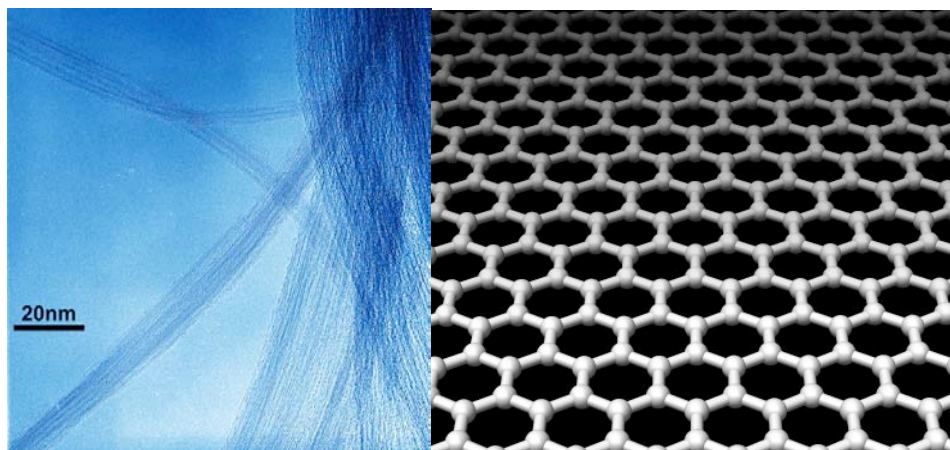
Решение

Очень простая химическая задача на простейшие уравнения и "нормальные условия". Пересчитать объем газа в моли, зная объем при н.у. идеального газа, потом прикинуть уравнение реакции и по молям определить форму фуллерена, **C₈₄**. Это "мячик", и в этом смысл его существования. Графан - гидрированный по кратным связям графена продукт, его формула просто была показана на рисунке, **1.08 грамма**. А вот хороший графен, в отличие от фуллерена, должен быть однослойным и **плоским**.

3. Волосы нанорусалки

Условие

На одном из Фестивалей науки, которые обычно проходят в Москве осенью, на выставке - конкурсе научной фотографии, организуемой факультетом наук о материалах МГУ, призовое место заняла фотография с просвечивающего электронного микроскопа под интригующим названием «Волосы нанорусалки», изображающая одностенные углеродные нанотрубки. Эти типичные для наномира образования построены сворачиванием ребра к ребру в цилиндр графенового листа типа того, что показан на рисунке справа.



Полученные нанотрубки применимы в огромном числе направлений – от медицины до «космического лифта» (по крайней мере, гипотетически). В то же время, основной областью наиболее вероятного использования углеродных нанотрубок является микроэлектроника, для чего внутри таких нанотрубок интеркалируют (внедряют) различные вещества, позволяющие четко контролировать основные практически – важные свойства получающихся объектов. К числу таких веществ относится селен, который Вам известен как аморфный полупроводник на фоточувствительных барабанах «лазерных принтеров» и в старых моделях ксероксов.

Учитывая, что селен имеет гексагональную кристаллическую решетку с параметрами $a = 4,364 \text{ \AA}$, $c = 4,959 \text{ \AA}$ и своей длинной осью располагается вдоль канала в углеродной нанотрубке,

3.1. Рассчитать **сколько граней** (связанных ребрами одинарных шестиугольников из углерода, замкнутых в «поясок») будет в каждом сегменте такой нанотрубки, если она впритык опоясывает нанокристалл селена, помещенный внутри нее (*ответ округлить до ближайшего целого числа в большую сторону*). (5 баллов)

В сечении нанокристалл селена имеет ровно одну элементарную ячейку. {И это сечение – ромб со стороной a и углом 120° } Поперечное сечение нанотрубки – окружность, длина связи углерод – углерод в нанотрубке – 1.42 \AA .

Решение

Чисто геометрическая задача с попыткой считать ее "параметрической". Как только участник понимал, что поясок можно "склеить" из N правильных шестиугольников по "верхним" и "нижним" "сторонам" (это и есть подгоночный параметр), замкнув первый и последний друг на друга, все становилось ясно. В сечении все равно будет что - то типа окружности, диаметр которой равен наибольшей диагонали ромба, а ее посчитать можно, зная из условия угол и сторону. Дальше - расчет "ширины" шестиугольника, исходя из стороны и угла у вершины (тоже ведь 120 градусов!). А затем - чистая арифметика (точнее, примитивное деление одного на другое). Предпочтение в пользу 9 или **10** звеньев (**целых чисел**) следует сделать в большую сторону. Да, чуток будет поясок болтаться, но при меньшей величине селен просто не поместится в нанотрубке.

4. Время жизни ограничено...

Условие



При тестировании мобильных телефонов с экранами на основе органических светодиодов (OLED), производители обращают внимание на время отклика устройства, которое является одной из важнейших характеристик – и, как известно, существенно влияет на цену. Одним из основных параметров, отвечающих за время отклика, является время жизни возбужденного состояния материала излучающего слоя, в качестве которого используют часто сложные соединения, содержащие редкоземельные элементы. Упрощенно, время жизни - это величина w в показателе экспоненты $I=I(0)\exp(-t/w)$, которой описываются эти кинетические кривые затухания люминесценции (свечения).

При тестировании комплексов тербия (ион тербия Tb^{3+} с органическими молекулами - лигандами) в качестве потенциальных материалов для OLED оказалось, что время жизни возбужденного состояния для них имеет следующие значения: **$Tb(dpm)_3$: 0.45 мс, $Tb(bz)_3$: 1.5 мс, $Tb(pobz)_3$: 3.0 мс** (в формулах указаны условные обозначения органических молекул –лигандов, которые, на самом деле, к сути задачи не имеют отношения, мс – миллисекунды, одна тысячная секунды).

4.1. Оцените соотношения времен для этих трех соединений тербия, при которых для каждого из них люминесценция станет в 2.718281828459045 раз слабее. (3 балла)

Решение

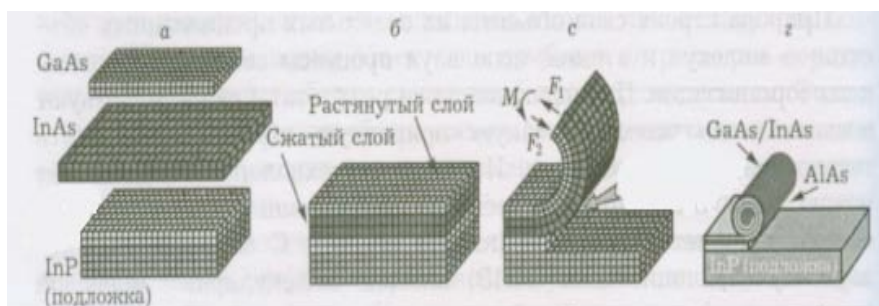
САМАЯ простая задача, правда, только для тех, кто встречался с натуральными логарифмами. Зри в корень! А не в самый сложный механизм люминесценции в металлоорганических соединениях. Жаль, что некоторые участники испугались этой задачи. Она даже не требует калькулятора. И при этом ... заставляет намертво запомнить, чему равен прямой угол и ... когда год рождения графа, великого писателя, философа Льва Николаевича Толстого. Итак, если мы запишем год рождения Льва Николаевича два раза - 1828 и 1828, потом биссектрису прямого угла в градусах, 45, потом величину самого прямого угла и опять биссектрису, а слева приставим скромно 2.7, то получим с невообразимой точностью (о которой Вы наспор можете выигрывать шоколадки у

знакомых) иррациональное число Эйлера $e = 2,718\ 281\ 828\ 459\ 045\ 235\ 360\ 287\ 471\ 352\ 662\ 497\ 757\dots$. То, что в задаче дается с такой огромной точностью некое число, должно было сразу насторожить участников. И неспроста! потому что в этом случае искомые времена и величины w под экспонентой **должны быть равны** (ведь в задаче ищется время затухания, то есть отношение I_0 к I , а "e" в степени 1 равно строго "e"). Поэтому либо методом внимательного всматривания, либо логарифмированием находим искомое соотношение $0.45 : 1.5 : 3.0 = \mathbf{3 / 10 / 20}$. Последний вопрос на 10 баллов!

5. Жертва во имя наноэлектроники

Условие

В настоящее время развиваются методы формирования 3D-нанообъектов, в частности, методы направленного сворачивания пленок, позволяющие формировать сложные конструкции, организованные массивы нанотрубок и нанообъектов, которые могут применяться в качестве базовых элементов для создания приборов наноэлектроники. Так, **Принц-технология** названа в честь учёного, работающего в Институте физики полупроводников СО РАН Виктора Яковлевича Принца, предложившего этот метод в 1995 году. В основе этого метода лежит процесс изгиба и сворачивания освобожденных от связей с подложкой напряженных полупроводниковых пленок. Этот процесс иллюстрирует, например, рисунок:



Процесс освобождения пленки от подложки обычно проводят за счет растворения (селективного вытравливания) «жертвенного слоя», скреплявшего до момента селективного вытравливания этого слоя пленку и подложку.

Предположим, что материал этого жертвенного слоя – диоксид кремния (**альфа – кварц с плотностью 2.6 г/см^3**).

5.1. Какой из кислот вы бы стали вытравливать этот слой (ответ химика): **соляной, азотной, плавиковой, золотой, олеиновой, йодистоводородной, хлорной, царской водкой?** (1 балл)

5.2. Какова сумма минимальных целочисленных коэффициентов в предложенной Вами реакции травления? (1 балл)

5.3. Какова приблизительно **масса** в граммах раствора 0.01M раствора выбранной Вами кислоты, требующейся для вытравливания жертвенного слоя диоксида кремния толщиной 10 микрон на площади 10 мм * 30 мм при количественном протекании реакции.

Решение

Проверяет примитивную геометрию, понятие "плотность", "молярность" раствора. Единственная сложность - знать, что диоксид кремния в **водном растворе** реагирует с фтористоводородной (**плавиковой**) кислотой с образованием специфической кислоты $H_2[SiF_6]$, но это знают все, кто хоть немного знает химию. Неточности были у многих участников в том, что писали SiF_4 , а это газ, ... который при реакции с плавиковой кислотой и дает $H_2[SiF_6]$. Поэтому сумма коэффициентов в уравнении равна **10**. Для подсчета массы раствора надо подсчитать объем слоя диоксида кремния, затем, через плотность, его массу, количество молей, пересчитать в количество молей HF по уравнению реакции, затем найти объем раствора по известной концентрации и, приняв плотность равной плотности воды, найти массу, **78 грамм**, как и просили. Все просто. Не то, что нанослон.

6. В пух и прах!

Условие



Все когда – нибудь держали в руках металлический никель – сплавы из него буквально наводнили наши кухни и ... кошельки. Чего только стоят мельхиоровые столовые приборы и наши металлические деньги из монетных сплавов, содержащих никель.

А вот для получения наноникеля нужны особые подходы. Для получения нанопорошка никеля термическому разложению в вакууме подвергали **бесцветную жидкость массой 34,2 г**. В результате реакции выделился ядовитый газ с плотностью по водороду **14**, а на дне сосуда образовалось **3,92 см³** нанопорошка с плотностью **3,01 г/см³**.

6.1. Определите состав неизвестной жидкости (3 балла)

6.2. Напишите уравнение разложения жидкости (1 балл)

6.3. оцените число полученных наночастиц никеля, считая, что каждая из них состоит из 1000 атомов. (2 балла)

6.4. Где может быть использован полученный наноматериал? (1 балл)

Решение

Если вас кто -нибудь когда -нибудь спросит, какие жидкие при комнатной температуре соединения Вы знаете, не задумываясь, кричите четко и ясно: "**Тетракарбонил никеля!**" И пусть $Ni(CO)_4$ повергнет врагов. Причем в буквальном смысле. Это ядовитая жидкость (температура кипения всего около 40 градусов Цельсия), которая разлагается при скромных температурах с образованием высокодисперсного **каталитически** активного **никеля** и ядовитого монооксида углерода (азот, имеющий ту же молекулярную массу 28 и, конечно же, ту же самую плотность по водороду 14, что и CO, не подходит, потому что смесью кислорода с азотом - воздухом - мы дышим, а CO - это и есть угарный газ!). Зная, что это 28 элемент, легко подсчитать реальную массу 1000 атомов. Если объем нанопорошка умножить на плотность, будет масса всех этих 1000- атомных частиц вместе взятых. Поэтому, поделив одно на другое, получаем **$1,204 * 10$ в степени +20 наночастиц**. Не так уж и много. Кстати, кроме всего прочего, у никеля в карбониле, как нетрудно видеть, степень окисления строго НОЛЬ!

Вот что можно легко найти в Интернете об этом замечательном веществе: "В 80-х годах прошлого века в лаборатории Людвиг Монда – крупного инженера-химика и промышленника, одного из основателей химической индустрии Англии – шла работа по очистке газов от примеси окиси углерода. Окись углерода пропускали над нагретым никелем. Случайно заметили, что по окончании опыта, когда никель почти остыл, пламя отходящей окиси углерода из бесцветного сделалось белым. Непонятный факт стал интригующим, когда выяснилось, что это белое пламя на холодном фарфоре оставляет металлический налет. Казалось совершенно невероятным, чтобы такой металл, как никель, давал летучее соединение с окисью углерода. Опыт были повторены еще и еще раз. Когда избыток окиси углерода был поглощен аммиачным раствором хлористой меди и исследователям – Монду, Лангеру и Квинке – удалось сконденсировать в смеси снега с солью первые капли тяжелой бесцветной жидкости, они окончательно уверовали, что никель дает соединение с окисью углерода. Новое вещество – одно из самых интересных соединений элемента №28 – назвали карбонил никеля. Карбонил никеля потряс воображение химиков мира. Соединение тяжелого металла с газом – жидкое, текучее, летучее, как эфир! Формула NiC_4O_4 , не укладывающаяся ни в какие представления о валентности. Менделеев писал: «Мне кажется, что ныне еще рановременно судить о строении столь необыкновенного вещества, как $Ni(CO)_4$ ». Лишь когда развились физические методы исследования молекул (рентгеновский, электронографический, спектроскопический), удалось установить, что на самом деле молекула карбонила никеля – тетраэдр с атомом никеля в центре.

Карбонил никеля легко взаимодействует с кислородом, давая окислы никеля и свободную окись углерода; аналогичная реакция протекает с элементарной серой. Смесью паров карбонила никеля с воздухом самопроизвольно вспыхивает, а иногда и взрывается. Если к тому же вспомнить о сильной токсичности карбонила никеля, то можно

посочувствовать исследователям, впервые столкнувшимся с этим веществом. В свое время оно было одним из наиболее ядовитых веществ, известных человеку, и состояло в списках боевых отравляющих веществ ряда держав. Теперь карбонил никеля переведен в список просто вредных веществ. Предельно допустимая концентрация его в воздухе производственных помещений $0,0005 \text{ мг/м}^3$.

Задолго до того, как прояснилась природа удивительной молекулы, и были изучены ее химические реакции, Монд разгадал практическую ценность открытого в его лаборатории вещества; раз реакция синтеза карбонпла никеля обратима, можно, действуя окисью углерода на никельсодержащий материал, «испарять» никель в виде карбонила, а затем, нагревая карбонил, получать чистый металл. {Прим.: это один из практических способов его очистки} «Карбонильный никель», особенно порошковый, отличается рекордной чистотой; он незаменим в производстве металлокерамики. Термическое разложение карбонила никеля – способ получения не только металлического никеля как такового, но и никелевых покрытий, а также катализаторов на основе никеля."

7. Магнитные палочки

Условие

Получить наночастицы для магнитной жидкости просто, это делали многие. Но есть и другие полезные магнитные материалы, например, магнитные палочки, да еще и дырявые, как на рисунке. Так и хочется узнать, что это такое, и как их можно сделать. Юный химик Петя достал в лаборатории купорос бледно – зеленого цвета и растворил прямо в водопроводной воде. При добавлении к нему водного раствора аммиака выпал студенистый осадок зеленого цвета (А).

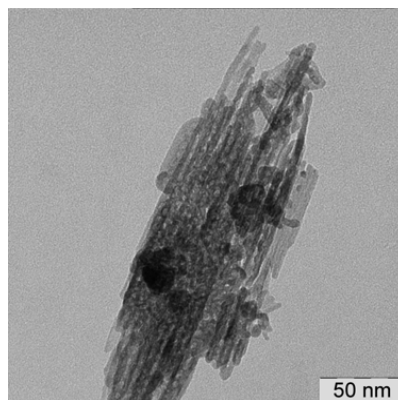
7.1. Почему цвет у осадка зеленый? (1 балл)

7.2. Подсчитайте число индексов в идеальной формуле предполагаемого соединения А. (1 балл)

При длительном пробулькивании воздуха через осадок при комнатной температуре получают иглообразные кристаллы – чешуйки оранжево – коричневого цвета (Б).

7.3. Что за реакция происходит? Подсчитайте сумму минимальных целочисленных коэффициентов реакции, ведущей к получению из А продукта Б (1 балл).

После отжига продукта Б на воздухе получается магнитное вещество красно – коричневого цвета с размерами удлинённых кристаллитов – палочек в диапазоне размеров 5 – 200 нм, да еще и с порами. Иными словами, вот так просто юный химик получил полезный и интересный магнитный наноматериал.



Чтобы проанализировать вещество, химик Петя отдал свое творение в университетскую лабораторию, где ему сняли рентгенограмму – но не так, как обычно делают в кабинете флюорографии, а чтобы определить кристаллическую структуру соединения. Так вот оказалось, что размер ребра кубической элементарной ячейки данного соединения – **8.35 ангстрема** (элементарная ячейка – простейший строительный кирпичик кристаллических веществ, ее можно размножить в пространстве, приставляя друг к другу во всех трех направлениях, пока не получится весь кристалл). Дефекты в структуре привели к тому, что в среднем на такую ячейку приходится **10 и 2/3** формульные единицы. Из независимых экспериментов химик Петя оценил, что плотность полученного материала - **4.86 г/см³**.

7.4. Посчитайте молекулярную массу соединения (**2 балла**).

7.5. Где магнитные нанопалочки могут найти свое применение? (**1 балл**)

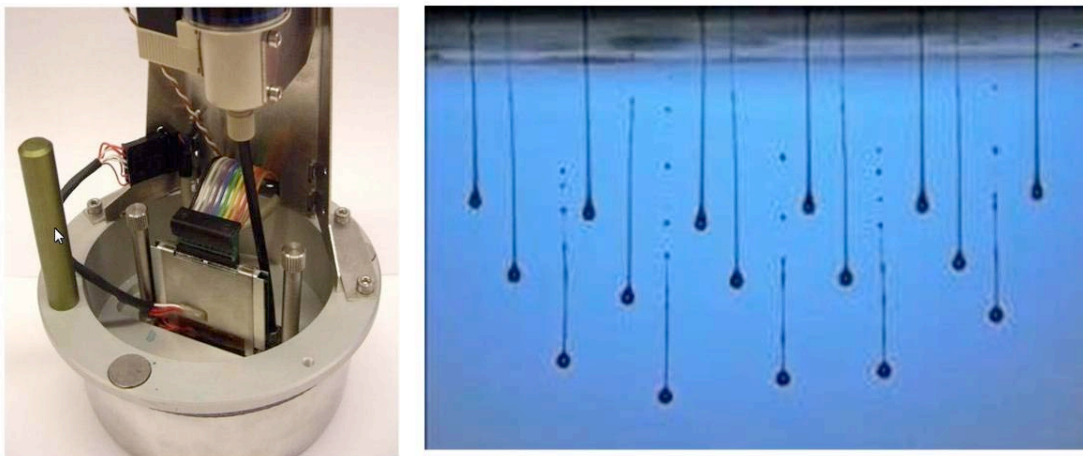
Решение

А это уже про железо и про его кристаллическую решетку, точнее, про ржавчину. Почти всех сбил с толку первый вопрос про позеленение. Точнее, сначала "на автомате" многие считали, что если купорос, то обязательно медный. Но это не так, есть еще и другие продукты реакции металлов с серной кислотой - железный, никелевый купорос и пр. Так вот, при реакции раствора кристаллогидрата **сульфата железа (II)** выпадает гидратированный **Fe(OH)₂**, который очень бледно окрашен. **ОДНАКО**, если вода водопроводная, то есть содержит растворенный кислород, то из-за примеси гидратированного оксида железа (III) образуются соединения ("твердые растворы") со смешанной степенью окисления железа. Попробуйте сами в школьной лаборатории - увидите это своими глазами (примеси меди, никеля и пр. тут ни при чем!). Вот они - то грязно - зеленые, хотя при полном окисления при длительном пробулькивании воздуха образуется оранжево - коричневое вещество "Б" **Fe(OH)₃**. Строго говоря, это все гидратированные оксиды с переменным количеством воды, но идеально в уравнении реакции (во всех частях, при общепринятой записи) $4\text{Fe(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe(OH)}_3$ сумма минимальных целых коэффициентов равна **11**. Далее, плотность - это масса, деленная на объем. Например, молярная масса (масса 1 моля), деленная на молярный объем. Первое мы ищем. Второе - это один моль (не забывайте про число Авогадро, иначе чушь получится!) элементарных ячеек с учетом того, что в них **10·2/3** формульных единиц. Объем ячейки - объем куба со стороной **8.35 ангстрема** (то есть в кубе). Таким образом, получится **160**, то есть Fe₂O₃.

8. Как напечатать материнскую плату

Условие

С технологией микропечати часто связывают будущее микроэлектроники. Струйная печать электронных схем позволит отказаться от «грязных» производств, на которых основана современная полупроводниковая промышленность. Технология микропечати может уменьшить промышленные выбросы и упростить технологические процессы. Однако на практике использование микропечати сталкивается с рядом трудностей: в частности – достаточно трудно сделать объем капли меньше 1 пиколитра («пико-» означает, что величина еще в тысячу раз меньше, чем одна миллиардная, то есть «нано»), что бывает недостаточно для того, чтобы повысить до приемлемого уровня разрешение печати, а также сложностью изготовления чернил для микропечати и проблемами, возникающими из-за процессов, протекающих с «выплюнутой» из дюзы печатающей головки на поверхность рисунка капель.



Печатающая головка и стробоскопическая фотография капель суспензии квантовых точек.

Предположим, вы умеете получать квантовые точки теллурида кадмия CdTe с одним и тем же радиусом **10 нм** (плотность **5.85 г/см³**) и у Вас есть соответствующий «продвинутой» струйный принтер, плюющийся каплями строго по **1 пиколитру**. Вы приготовили золь (коллоидный раствор, в котором сферические квантовые точки висят без изменений в воде сколь угодно долго) люминесцентных квантовых точек в водном растворе с их **массовой долей 1%**. Вы также знаете, что при столкновении выплунутых капель с подложкой они размазываются в круглую и плоскую каплю – блин («кляксу») толщиной **100 нм**, которая высыхает и при этом сохраняет свои исходные контуры, а квантовые точки случайным образом распределяются по всей площади, занимавшей ранее «кляксой».

8.1. Какова вероятность того, что после высыхания Вы попадете тончайшей наноиглой именно в одну из оставшихся на подложке квантовых точек, а не в самую «голую» подложку в пределах высохшего пятна (в скольких случаях из тысячи это произойдет)?

Решение

Эта задача на теорию вероятности, а точнее, это даже некая демонстрация известного численного метода - метода Монте - Карло, то есть метода "случайного тыка". Реально нужно найти соотношение площади и сумму площадей сечений. В первом случае - высохшей капли (объем капли, данный по условию, делим на толщину "кляксы", тоже данную по условию), во втором случае через заданный объем капли и плотность воды (вряд ли золь, суспензия сильно плотнее) находим массу всего, что есть в капле (несколько приблизительно, но уточнения дадут небольшие приращения в точности), затем берем нужный процент по массе (это уже масса квантовых точек), делим на плотность сухого остатка чужеродных частиц (квантовых точек), находя суммарный объем, потом в приближении монодисперсности (у всех одинаковый **диаметр**, кто - то путал в решениях диаметр и радиус) находим объем одной квантовой точки и затем - делением - число частиц. А зная число частиц с известным радиусом, нетрудно найти суммарную площадь уже "кругов" с таким радиусом (то есть, собственно, сумму наибольших по площади сечений). Когда тончайшая иголка СЛУЧАЙНО тыкает во всю эту "кашу", она может попасть либо в вещество квантовой точки, либо мимо, как "пальцем в небо", то есть в пустую подложку. Поэтому искомая величина - просто соотношение найденных площадей, в **26 случаях из 1000** удастся попасть именно в квантовую точку.

9. Фотозагадка

Условие

Студенты в университете получили очень интересное вещество темного цвета, которое может быть переведено в водный раствор, который от этого становится коричневым. При этом вращение магнита при физическом контакте с баночкой, содержащей золь, приводит к заметному изменению прозрачности раствора, зависящему от расположения магнита. При просвечивании коричневого раствора лучом лазерной указки он становится видимым, при этом в растворе есть **только** неорганические вещества.





9.1. Какие неорганические элементы и вещества могут (кроме воды) содержаться в «баночке»? (2 балла)

9.2. Почему раствор изменяет свою прозрачность при вращении магнита? (3 балла)

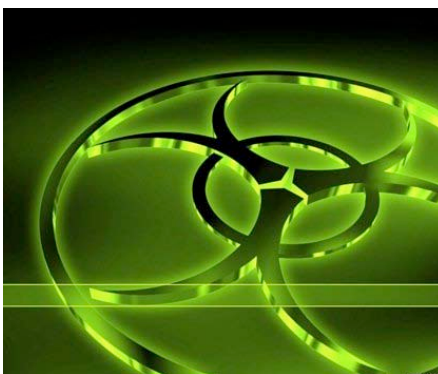
9.3. Почему луч лазера становится видимым? (1 балл)

Решение

Эта задача на достаточно творческих и эрудированных школьников, увлекающихся криминалистикой и детективными историями. Начинать ее решать нужно с конца. Если из-за **эффекта Тиндаля** лазерный луч становится виден, значит, этот раствор не истинный и содержит наночастицы. Очевидно, что частицы магнитные и из перечисленных вариантов более всего подходит **железо, точнее, его соединения** (а в водной среде это будут, скорее всего, простые или сложные оксиды). Они не притягиваются сразу к магниту, поскольку что-то их "стабилизирует в растворе". Так как по условию в растворе нет органических соединений, поэтому, скорее всего, нет никаких поверхностно-активных веществ, которые ОБЫЧНО стабилизируют такие частицы. Другая возможность состоит в том, что частицы достаточно маленькие (собственно, НАНОчастицы) и несут на **поверхности небольшой заряд**, из-за которого они все отталкиваются друг от друга (одноименные заряды отталкиваются) и не выпадают в осадок. Изменение прозрачности раствора при вращении магнита - самая большая загадка. Однако можно предположить, что это могут быть наночастицы **анизотропной формы**, которые образуют вдоль линий магнитного поля определенные **структуры**, строение которых изменяется при повороте магнита. На самом деле в баночке находятся гексагональные пластинки субмикронного размера (толщиной около 10 - 30 нанометров) такого жесткого (ферро)магнетика, как [гексаферрит стронция](#), полученного проф. П.Е.Казиным, к.х.н. Л.А.Трусовым и их коллегами (МГУ). Последнее явно было не угадать, если только очень внимательно не читать материалы сайта Нанометр. Мы на это не рассчитывали и принимали любые разумные гипотезы.

10. Цитотоксичность наноматериалов

Условие



В последнее время в связи с развитием нанотехнологий и расширением использования нанокompозитных материалов актуальным стала оценка воздействия этих наноматериалов на биологические объекты. Благодаря малым размерам частиц, из которых состоят наноматериалы, значительно увеличивается площадь поверхности вещества, что часто приводит к значительному изменению свойств наноматериалов по сравнению с материалами, произведенными из аналогичных веществ, но не являющихся наночастицами или не обладающими наноструктурой.

10.1. Каким образом наночастицы могут воздействовать на организм? **(1 балл)**

10.2. Укажите причины возможной токсичности наночастиц. **(2 балла)**

10.3. Где наночастицы могут накапливаться в организме? **(2 балла)**.

Клетки живых организмов окружены полупроницаемой клеточной мембраной, состоящей из двойного липидного бислоя и интегрированных или связанных с ним белков, толщиной порядка 10 нм.

10.4. Каким образом может осуществляться транспорт различных соединений – воды, ионов, низкомолекулярных органических соединений, лекарственных веществ, макромолекулярных комплексов, наночастиц – внутрь клетки? **(2 балла)**

10.5. На какие типы можно разделить механизмы переноса через мембрану? **(1 балл)**

10.6. Как должны быть модифицированы молекулы или нанокомплексы, которые необходимо ввести внутрь клетки? **(2 балла)**

Решение

Задачи по биологии в области наноматериалов труднее всего перевести в тесты по той причине, что огромное белое пятно с множеством плюралистических мнений. Поэтому в случае 10 задачи мы смотрели подробно приложенные к задачам файлы ответов.

Вообще же, вследствие малых размеров наночастицы могут проникать в те части или органы биологических объектов, которые ранее были труднодоступны для аналогичных материалов, не являющихся наночастицами (например, проникая через гематоэнцефалический барьер в мозг). Еще одна проблема может быть вызвана тем, что из-за малых размеров наночастицы способны “обманывать” иммунную систему организмов, что может вызвать серьезные нарушения в работе всего организма. Таким образом, при оценке безопасности применения и использования наночастиц наиболее целесообразным является не только и не столько обнаружение наночастиц в различных частях биологического объекта, но и, в первую очередь, оценку общего состояния организма, подвергшегося воздействию наночастиц или наноструктурированных веществ. При этом если воздействие, оказываемое наночастицами мало, то наиболее заметным оно может стать, если исследуемый объект подвергается воздействию дополнительных раздражителей (стресс, физическая нагрузка и т.д.). Исходя из экспериментальных данных можно предположить, что одним из механизмов вызывающим гибель клеток при их инкубации с наночастицами серебра является активация окислительного стресса. При этом известно, что активные формы кислорода, такие как например супероксид-анион радикал, могут спонтанно образовываться на поверхности наночастиц серебра. Кроме этого есть данные о том, что наночастицы серебра могут вызывать ингибирование активности ряда важнейших антиоксидантных ферментов. Все это в совокупности ведет к окислительному стрессу и как следствие к активации процессов перекисного окисления липидов, что в конечном счете и приводит к гибели клеток. Известно, что наночастицы способны накапливаться в организме человека и животных. Работами последних лет было установлено, что накопление наночастиц различной природы происходит в основном образом в печени, и меньше в кровеносной системе, селезенке и почках. Также было установлено, что эритроциты способны связываться с наночастицами, выполняя таким образом, роль переносчиков наночастиц в организме. Перенос внутрь клетки может происходить как путем проникновения через мембрану, так и путем эндоцитоза – захвата частицы в мембранный пузырек, который отшнуровывается внутрь клетки. Проникновение веществ через мембрану может осуществляться пассивно – путем диффузии по градиенту концентраций, и активно – за счет затраты энергии. Молекулы могут диффундировать как просто через липидный бислой – вода и ионы – очень медленно, гидрофобные молекулы – быстрее, но они накапливаются в мембране, кроме того, им необходимо преодолеть энергетический барьер на поверхности мембраны, где находятся зараженные группы. Хорошо проникают через мембрану амфифильные молекулы. Для транспорта молекул лекарственных соединений через мембрану можно добавить к ним гидрофобный фрагмент. Поскольку внутренняя поверхность мембраны обычно отрицательно заряжена, для перехода внутрь клетки добавляют положительно заряженный фрагмент. Для адгезии макромолекул или наноразмерных частиц на поверхности мембраны используют их модификацию специфическими антителами и зарядом.

ОЧНЫЙ (заключительный) ТУР (школьники)

Вариант 1. Вариативная часть по контролю общих знаний по математике

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – покажите, что Вы знаете основы математики)

1.1. Участники олимпиады по нанотехнологиям съездили на пятичасовую автобусную экскурсию. Из этого времени 1.5 часа заняло посещение музея, а остальное время автобус ехал со средней скоростью 40 км/ч. Какое расстояние проехал автобус? (1 балл)

2.1. На рисунке приведена мощностная характеристика водородо-воздушного топливного элемента с добавлением частиц платины размера 2--4 нм. Какова наибольшая мощность такого топливного элемента? (1 балл)

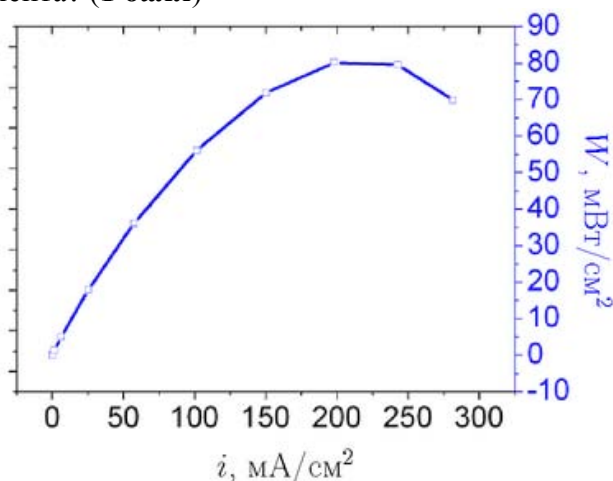
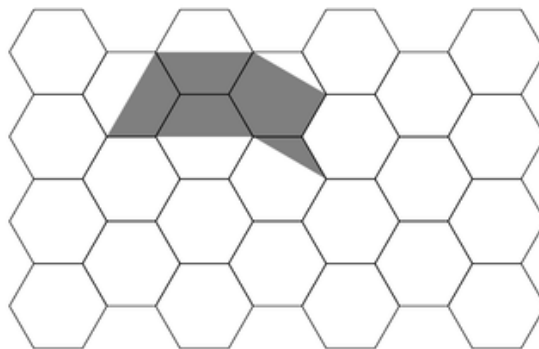


График в задаче 2 взят из автореферата

http://www.nanometer.ru/2010/03/27/avtoreferat_208503/PROP_FILE_files_1/dunaev.pdf

3.1. Смешали 200 мл трёхпроцентного раствора квантовых точек с 400 мл шестипроцентного. Раствор какой «процентности» получился? Обоснуйте такой выбор способа выражения концентрации, при котором задача не потребует знания дополнительных данных (или введете разумные допущения). (2 балла)

4.1. На рисунке изображён фрагмент решётки графена. Во сколько раз площадь заштрихованной области больше площади одной шестиугольной ячейки? Ответ обоснуйте (2 балла)



5.1. Известно, что диаметр нанотрубки хиральности (m, n) равен

$$\sqrt{3}a_{C-C}(m^2 + mn + n^2)^{1/2} / \pi$$

где $a=0.142$ нм --- кратчайшее расстояние между атомами углерода в графите.

Найдите n , такое что диаметр нанотрубки хиральности $(2, n)$ приблизительно равен 0,342 нм. (2 балла)

Сложные задания

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – решать их на хорошем уровне, показывая Ваши знания и умения в математике. Задания можно решать в любом порядке, а также частями, за все верные ответы по теме начисляются баллы)

1. Фуллерен C_{60} похож на футбольный мяч. На его поверхности имеется 12 пятиугольных и 20 шестиугольных граней. Все грани – правильные многоугольники. В первом тайме нанофутболист Максим Графитняк три раза пробил мимо ворот противника. Какова вероятность того, что при двух ударах из трех бутса Максима стукнула по пятиугольнику? (стороны и у шестиугольников, и у пятиугольников равны) (3 балла)

2. В первые месяцы 2010 опубликовано сообщение о получении образцов *графена* площадью около 1 м^2 . Это – серьезное достижение. Ещё пару лет назад образцы размером 10^{-4} м^2 считались крупными. Графен – двумерный углеродный материал, одна изолированная плоскость из структуры графита. Атомы углерода в этой плоскости расположены в вершинах правильных шестиугольников. Каждый атом связан с тремя соседями (sp^2 гибридизация). Оцените вес уникального образца, синтезированного в 2010 году. Расстояние С-С в графене составляет 0.142 нм. (3 балла) Дополнительный вопрос: – какова удельная поверхность образца? (1 балл)

3. Фуллеренные шарики (4 балла)

Школьники строили модели фуллерена(состоящего из 60 атомов углерода) из пластмассовых шариков. Сначала у них было 2010 шариков в одной большой куче, но среди шариков были бракованные. На первом шаге они выбросили один бракованный шарик, остальные разделили на две кучи. На следующем шаге они из одной из полученных куч выбросили ещё один бракованный шарик, остальные шарики этой кучи разделили на 2 кучи(так что всего стало 3кучи). На третьем шаге из одной из этих трёх куч выбросили бракованный шарик, остальные шарики этой кучи разложили на две новые(так что всего стало 4 кучи) и т.д. Могли ли их действия привести к тому, что все бракованные шарики оказались удалёнными, а остальные шарики разложенными по кучам, в каждой из которых - ровно 60 шариков?

4. Схемотехника (4 балла)

Схема состоит из 7 устройств и она является безопасной, если при работающем устройстве №1 работает и контролирующее его работу наносенсорное устройство №7. Является ли безопасной схема, про которую известно, что: 1.Если работает устройство №1, то не работает устройство №2. 2. Если не работает устройство №3, то работает устройство №2. 3. Если работает устройство №3, то не работает устройство №4. 4. Если работает устройство №5, то работает устройство №4. 5. Если не работает устройство №5, то не работает устройство №6. 6. Если не работает устройство №7, то работает устройство №6.

5. Многогранник (4 балла)

Существует ли выпуклый многогранник с 55 гранями, каждая грань которого - выпуклый пятиугольник?

6. Наноменеджмент (4 балла)

Представьте себе, что Вы стали руководителем фирмы, внедряющей продукты нанотехнологий. У Вас есть три заместителя и есть другие сотрудники, причём у каждого сотрудника имеется один непосредственный начальник и либо нет подчинённых, либо ровно два непосредственно подчинённых. Начальник непосредственного начальника называется прямым начальником. Известно, что подчинённых имеют 50 сотрудников. Докажите, что существует сотрудник, у которого не менее 5 прямых начальников, включая Вас, разумеется.

7. Множество (4 балла)

Множество A состоит из X элементов и в нём рассматриваются подмножества в количестве Y . Известно, что каждое из этих подмножеств содержит одинаковое число R элементов и каждый элемент множества A содержится ровно в K из этих подмножеств. Кроме того, любая пара элементов множества A содержится ровно в S рассматриваемых подмножествах. Считая числа R, K, S заданными, найти числа X, Y .

Вариант 1. Вариативная часть по контролю общих знаний по физике

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – покажите, что Вы знаете основы физики)

1. Какой из способов наиболее эффективен для возбуждения люминесценции квантовых точек кремния? Ответ поясните (2 балла).
2. В каком диапазоне спектра поглощать квантовые точки германия с шириной запрещенной зоны менее 0.8 эВ. В какой области спектра они будут люминесцировать («светиться») и почему? (2 балла)
3. В XVII веке был изобретен первый оптический микроскоп. Вскоре после этого Левенгук применил это изобретение, что позволило ему сделать ряд важных открытий в области биологии клетки. Какие факторы осложняют использование оптического микроскопа для измерения размеров нанообъектов? (2 балла)
4. Известно, что наночастицы обладают большой удельной поверхностью, что используется в катализе и сенсорике. Оцените удельную площадь поверхности для порошка сферических наночастиц кремния с диаметром 4 нм (плотность 2.3 г/см³.) (1 балл)
5. Произойдет ли столкновение двух одноименно заряженных наночастиц радиусом 1 нм, движущихся навстречу друг другу с одинаковой скоростью 250 м/с. Заряд частиц $3.2 \cdot 10^{-19}$ Кл. (1 балл)
6. Двухмерный наноматериал «графан» представляет собой полностью гидрированную графитовую плоскость. Определите брутто-формулу графана. Графан предлагается использовать для хранения водорода. Важнейшая характеристика метода хранения – это отношение массы «сохраняемого водорода» к массе «контейнера». Чем больше это отношение, тем лучше. Где выгоднее хранить водород – в графане или в стальном баллоне весом 12 кг, объемом 30 л под давлением 100 бар при комнатной температуре? (2 балла)
7. Оцените количество одинаковых капель, на которые разобьется капля воды размером 0.1 мм при падении на стекло с высоты 1 см. Вода: плотность $\rho = 10^3$ кг/м³, коэффициент поверхностного натяжения $\sigma = 0.07$ Н/м. (3 балла)
8. Графит имеет слоистую структуру и при трении разваливается на отдельные чешуйки. Это свойство широко используется в карандашах. Оцените количество слоев графита, которые остаются на бумаге при проведении графитовым

грифелем по ней. Графит: расстояние между слоями -0.35 нм. Дополнительные необходимые Вам данные введите сами (**4 балла**).

9. Одним из направлений развития энергетики является создание двигателей. Рассмотрим ядерный фотонный двигатель. Такой двигатель состоит из излучателя, расположенного на космическом корабле, и зеркала переизлучающего эти фотоны в пространство вне корабля. Оцените минимальную мощность излучения, необходимую для того, чтобы космический аппарат массой 1000 тонн с фотонным двигателем стал искусственным спутником небесного тела массой 0.1 масс Земли. Масса Земли $M = 5.9 \cdot 10^{24}$ кг, радиус Земли $R = 6378$ км. Гравитационная постоянная $G = 6.6 \cdot 10^{-11} \frac{\text{м}^3}{\text{кг} \cdot \text{с}^2}$. (**2 балла**)

Сложные задания

*(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – решать их на хорошем уровне, показываящем Ваши знания и эрудицию в физике. Задания можно решать в **любом** порядке, а также частями, за все верные ответы по теме начисляются баллы)*

1. Предполагается, что двухмерный углеродный материал графен является уникальным газовым сенсором. Электрическое сопротивление графена изменяется при ударе о его поверхность даже одной молекулы газа! Таким образом, присутствие всего одной газовой молекулы определенного типа может быть зарегистрировано.

Пусть сенсор представляет собой прямоугольный параллелепипед. На дне лежит графеновая пластинка-сенсор (детектор). Высота устройства 10 см. Сенсор регистрирует молекулы А. Средняя скорость их движения составляет 500 м/сек. В минуту датчик фиксирует $5 \cdot 10^5$ столкновений. Сколько молекул А находится в датчике (столкновения с боковыми стенками невозможны)? Как нужно изменить молекулярную массу А (это будет газ Б), чтобы давление, оказываемое на графен, осталось прежним при уменьшении скорости движения молекул в 5 раз? Сколько столкновений будет фиксировать во втором случае датчик, если в сосуде останется только одна молекула? Что произойдет с количеством фиксируемых столкновений, если смешать газ А и газ Б? Имеет ли полученный результат практический смысл? Как бы Вы изобразили зависимость от времени сенсорного сигнала на таком датчике при различных периодах считывания измеряемого сигнала? Может ли в качестве элемента подобного газового сенсора использоваться одностенная углеродная нанотрубка, ответ поясните (**8 баллов**)

2. Возможности сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) не ограничиваются получением замечательных изображений отдельных атомов. Среди множества возможностей СТМ выделяется его способность давать информацию о локальных электронных свойствах образца. Обычно для этого измеряют вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта зонд-поверхность в заданных точках поверхности. Для характерных значений напряжения на туннельном контакте порядка $0,1 \div 1$ В и туннельных токах на уровне $0,1 \div 1$ нА сопротивление туннельного контакта R_t по порядку величины составляет $10^8 \div 10^{10}$ Ом.

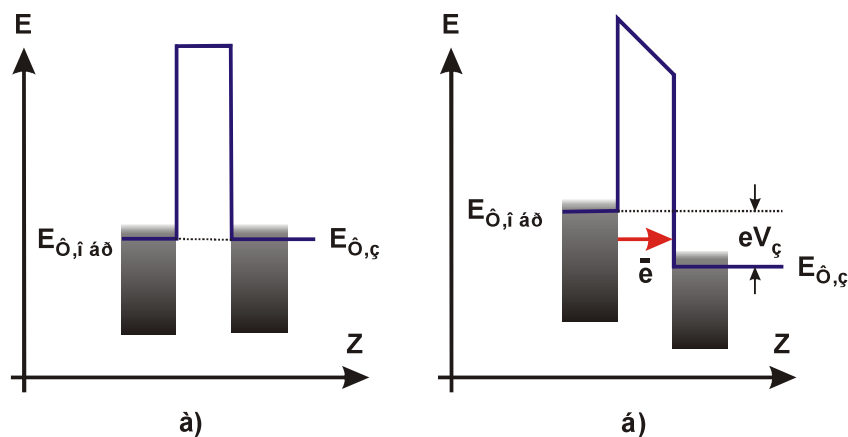


Рис.1. Энергетическая диаграмм туннельного контакта зонд-поверхность: E – энергия, Z – пространственная координата (ось направлена перпендикулярно поверхности образца), $E_{Ф,обр}$ и $E_{Ф,з}$ – уровни (энергии) Ферми образца и зонда соответственно, V_z – потенциал зонда относительно образца, e - заряд электрона. Случай (а) соответствует отсутствию напряжения, а случай (б) – наличию напряжения (разности потенциалов) между зондом и поверхностью

Как правило, сопротивление исследуемых в СТМ образцов $R_{обр}$ существенно меньше R_t , и характер ВАХ определяется, в основном, свойствами небольшой области образца вблизи туннельного контакта. Для интерпретации ВАХ очень часто используют понятия зонной теории строения твердых тел, изображаемые графически в виде так называемых энергетических диаграмм. Энергетическая диаграмма один из самых типичных случаев туннельного контакта зонд-поверхность выглядит так, как это показано на рис.1.

Вопрос 1. Каков основной критерий применимости зонной теории строения твердых тел?

Вопрос 2. Сформулируйте, что такое уровень (энергия) Ферми?

Вопрос 3. Положителен или отрицателен потенциал зонда относительно образца V_z на рис.1б?

ВАХ туннельного контакта зонд-поверхность, энергетическая диаграмма которого изображена на рис.1, при малых (порядка $1В$) напряжениях между зондом и образцом, показана на рис.2.

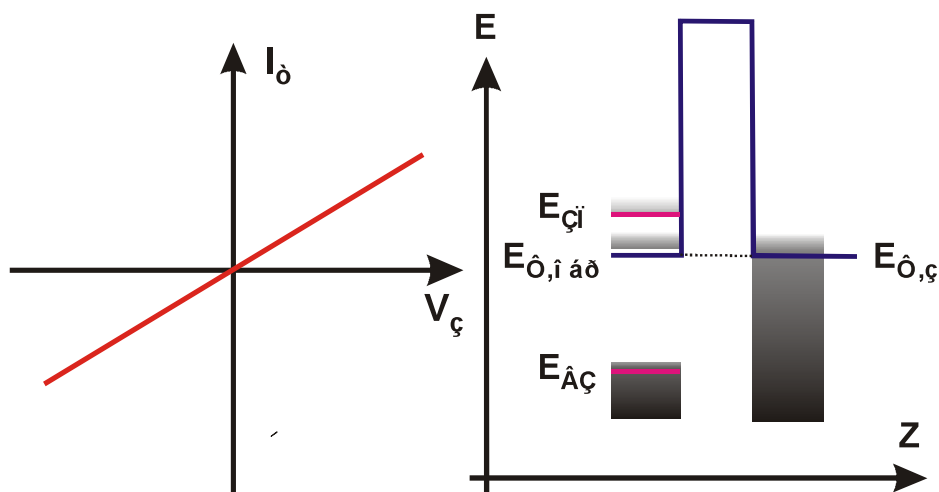


Рис.2 (слева). ВАХ туннельного контакта зонд-поверхность, энергетическая диаграмма которого показана на рис.1: V_z – напряжение (разность потенциалов) между зондом и поверхностью образца, I_t – туннельный ток. Рис.3 (справа). Энергетическая диаграмма туннельного контакта зонд-поверхность. Уровни энергии ЕЗП и ЕВЗ соответствуют дну зоны проводимости и потолку валентной зоны образца

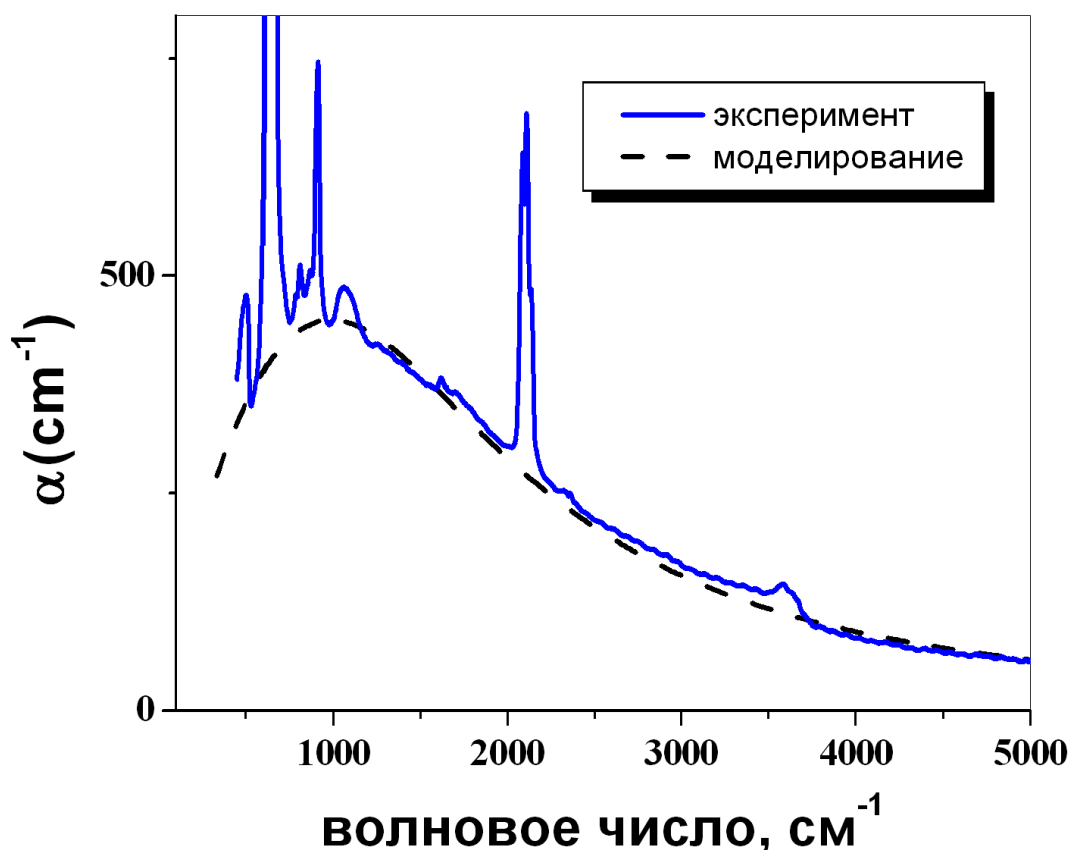
На рис.3 изображена энергетическая диаграмм для случая, когда электронная структура образца не столь проста.

Вопрос 4. Нарисуйте схематично ВАХ туннельного контакта зонд-поверхность, энергетическая диаграмма которого изображена на рис.3.

Вопрос 5. К какому типу (по их электрическим свойствам) веществ относится образец, энергетическая диаграмма которого изображена на рис.3?

Суммарно 8 баллов.

3. На рисунке приведена экспериментальном зависимость коэффициента поглощения инфракрасного излучения от волнового числа в кремниевых квантовых нитях и модельная кривая. На экспериментальной кривой на фоне поглощения «на химических связях» видна немонотонная зависимость. Измерения проводились при комнатной температуре. Квантовые нити были получены методом электрохимического травления высоколегированных кремниевых пластин с исходной концентрацией носителей заряда 10^{20} 1/см^3 .



(При моделировании гладкой кривой на рисунке использовалась гипотеза о поглощении электромагнитного излучения газом свободных носителей заряда.)

Предложите свое объяснение обнаруженной особенности в спектре коэффициента поглощения. Качественно объясните, какой должна быть концентрация носителей, чтобы максимальное поглощение в нанонитях наступило в СВЧ диапазоне. (6 баллов)

4. Капли золота были сформированы на поверхности графита при температуре 1350 К в вакууме. Было показано, что зависимость высоты капель от диаметра (в диапазоне диаметров 10 – 100 нм) линейная и описывается уравнением $H = 0.8788D - 1.11$ (в нанометрах). Объясните наблюдаемое явление. Как Вы думаете, какие параметры системы могут быть получены из представленных данных? (6 баллов)

5. Какие физические способы высокоплотной записи информации и ее считывания Вы можете предложить, поясните Ваш ответ (выбор)? (5 баллов)

Вариант 1. Вариативная часть по контролю общих знаний по химии

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – покажите, что Вы знаете основы химии)

1. Какой из типов выражения концентрации не требует знания молярной массы (в своем определении): молярная, моляльная, массовые проценты, объемные проценты, ppm. Ответ обоснуйте. (1 балл)

2. Какие из перечисленных связей не наблюдаются в ДНК: ковалентная, ионная, водородная, металлическая, ван-дер-ваальсова. Ответ обоснуйте. (2 балла)

3. Предложите геометрическую фигуру, которую можно собрать из одной кольцевой одноцепочечной ДНК и трех линейных одноцепочечных ДНК, причем три линейных ДНК комплементарны к разным соседним участкам кольцевой ДНК. (3 балла)

4. Какое максимальное число молей фуллерена фуллерита $C_{60}^*C_s$ можно получить из одного грамма углеродных нанотрубок? (1 балл)

5. Где, по-вашему, прочнее связь C-C, в карбине или графене? Обоснуйте ответ. (1 балл)

6. Назовите неметаллические материалы с металлическим типом связи, металлы с большим вкладом ковалентных связей, соединения с большим вкладом ионной связи, но с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, соединения (как считается) без химических связей вообще. (3 балла)

7. Для приготовления пирофорного нанопорошка металла юный химик использовал двухосновную кислоту А, содержащую 32.0 мас.% углерода и бесцветный порошок Б (содержит 4,5 мас.% углерода), разлагающийся кислотой с выделением газа, имеющего

плотность при н.у. 1,97 г/л. В результате реакции был получен раствор, из которого со временем выделились кристаллы вещества С. Они бесцветны, растворимы в воде, а их раствор дает черный осадок под действием сероводорода и коричневый – под действием раствора гипохлорита натрия. Черный осадок при действии пероксида водорода становится белым. При нагревании вещества В до 400°C в вакууме был получен нанопорошок металла Г с размером частиц 50 нм. На воздухе порошок самораскаляется, постепенно превращаясь в красно-коричневый порошок Д, содержащий 7,17 мас.% кислорода. Назовите неизвестные вещества и запишите уравнения реакций. Приведите примеры получения пиррофорных порошков других металлов. (4 балла)

8. Твердое вещество, довольно хорошо проводящее электрический ток, содержит 9.59% бария и 51.78% циркония (по массе), а также еще один неметаллический элемент. Определите этот элемент, запишите брутто-формулу вещества, определите основной тип проводимости (катионная, анионная, электронная, дырочная) в нем и укажите частицу (квазичастицу), ответственную за возникновение проводимости. (3 балла)

Сложные задания

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – решать их на хорошем уровне, показывая Ваши знания и эрудицию в химии. Задания можно решать в любом порядке, а также частями, за все верные ответы по теме начисляются баллы)

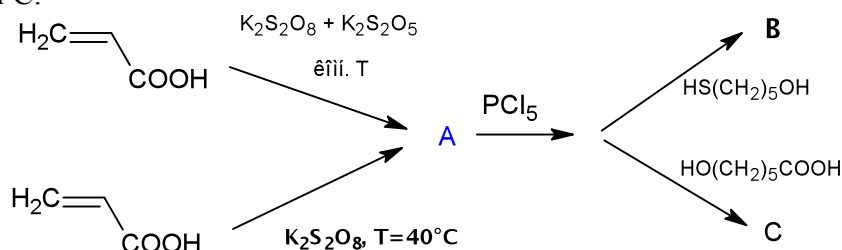
1. Юный химик Петя растворил 0,95 г. вещества А в 200 мл. Н₂О и при сильном перемешивании прилил этот раствор к 100 мл. водного раствора вещества Б с концентрацией 0,0235 моль/литр. Раствор приобрёл интенсивную ярко - рубиновую окраску и из него выделился газ объёмом 52,6 мл. (н. у.) Плотность газа по СО₂ равна 1. После длительного стояния из раствора выпал встречающийся в природе высокодисперсный жёлтовато-коричневый осадок простого вещества В массой 0,62 г. Пропустив в раствор хлор, Петя растворил осадок с образованием вещества Г массой 1,06 г. Определите вещества, если известно, что после пропускания в раствор хлора там остались только 2 растворённых вещества. Назовите хотя бы 2 химических способа добычи В. Определите массовые доли всех веществ в растворах. (HCl и HClO, образующиеся при растворении Cl₂ в воде, не учитывать). Напишите уравнения всех протекающих реакций. (6 баллов)

2. С технологией микропечати часто связывают будущее микроэлектроники. Струйная печать электронных схем позволит отказаться от «грязных» производств, на которых основана современная полупроводниковая промышленность. Стандартный коллоидный синтез наночастиц можно применять при изготовлении чернил для микропечати, однако такой синтетический подход достаточно трудно масштабировать. Новым подходом является разложение летучих органических прекурсоров в газовой фазе с образованием наночастиц с последующей их функционализацией поверхностно-активными веществами из газовой фазы. Предложите прекурсоры, которые позволят синтезировать наночастицы ZnO, ZnS и ZnSe, и поверхностно-активные вещества, которые предотвращают агрегацию наночастиц. Укажите, в какой атмосфере необходимо проводить синтез. Как связаны молекулы ПАВ с поверхностью наночастицы? В каких растворителях будут растворяться наночастицы, стабилизированные предложенными Вами ПАВами? (6 баллов)

3. Для получения нанопорошка Х в домашних условиях юный химик взял тонкую металлическую проволоку, разрезал ее на мелкие части, смешал с веществом В, налил к смеси воду и нагревал на электроплитке до полного растворения. При упаривании раствора и его охлаждении выделились красно-коричневые кристаллы вещества Д, которые юный химик отфильтровал, высушил и поместил в сухую пробирку. При нагревании на горелке вещество Д постепенно превратилось в черный порошок У, притягиваемый магнитом, а на стенках пробирки образовались капельки жидкости,

вызывающей изменении окраски хлорида кобальта(II). В запаянной ампуле порошок Y устойчив, однако при вскрытии ампулы и высыпании на воздухе он воспламеняется. Назовите все вещества, обозначенные буквами, если известно, что вещество B содержит 37,50%, а вещество D – 25,53% углерода (по массе). Запишите уравнения реакций. Какими веществами можно заменить вещество A? Приведите не менее двух исходных соединений, которые могут использоваться вместо A для синтеза нанопорошка Y. Магнитный нанопорошок Z также воспламеняется на воздухе, но в отличие от Y утрачивает способность притягиваться магнитом при нагревании в пламени горелки. Что это за порошок? Как его можно получить? (6 баллов)

4. Полимер A был получен методом радикальной полимеризации с использованием двух различных иницирующих систем, а затем модифицирован с образованием двух новых полимеров B и C.



Запишите уравнения реакций иницирования полимеризации акриловой кислоты в обоих случаях. Какие функциональные группы могут находиться на концах полимерной цепи в каждом из вариантов иницирования? Какими методами анализа полимера A можно различить эти методы иницирования? Изобразите структуры полимеров B и C. Полимеры A, B, C способны эффективно связываться с металлическими наночастицами, например серебром и золотом. Какой из трех упомянутых полимеров эффективнее других связывает наночастицы золота? Какой из полимеров (A, C) более эффективно связывает наночастицы серебра? Ответы поясните. (6 баллов)

5. Юный нанотехнолог Вася решил сделать эффективный и универсальный сорбент. Он знал, что “подобное растворяется в подобном” и решил сделать сорбент по принципу костяного угля. Костей у него не было, но сходя в ресторан, Вася смог раздобыть кучу раковин от устриц. Вася знал, что раковины, как и кости, содержат минеральные включения и предполагал, что прокаливанием он получит аналог костяного угля. Вася прокалил раковины без доступа воздуха при 1000°C. Полученный рыхлый материал серо-чёрного цвета действительно проявлял неплохие сорбционные свойства. Материал, полученный из 1 г раковин связывал и выводил из раствора 1,449 г ионов свинца или 0,261 г железа (+3). Цинк и алюминий он, правда, удалял плохо. Ёмкость по нафталину составила 15 мг/1 г готового сорбента, что свидетельствовало о его универсальности. Поясните, почему костяной уголь проявляет универсальные сорбционные свойства. Объясните полученные Васей результаты. Напишите уравнения протекающих реакций. Считая длины всех связей в молекуле нафталина равными 1А и учитывая, что нафталин образует плоский монослой на поверхности сорбента, оцените удельную площадь сорбента. Действительно ли Вася получил уникальный материал? (6 баллов)

6. У многих людей понятие «нанотехнологии» сейчас ассоциируется с фуллереном: большой ажурной конструкцией из атомов углерода. Её размеры указывают на изучаемую область, а изящная упорядоченность кажется искусственным творением. Рассмотрим эту молекулу с разных точек зрения.

Химия. Предположим, у нас есть полностью гидрированный фуллерен C₆₀H₆₀. Опишите его химические свойства по отношению к следующим реагентам: вода, сера при нагревании до 300 градусов, концентрированная соляная кислота, металлический натрий при комнатной температуре. К какому классу органических веществ Вы бы его отнесли? Напишите уравнения реакций.

Физика. Рассчитайте, с какой скоростью должен лететь фуллерен, чтобы при ударе рассыпаться на атомы. Сопротивление среды считать равным 0. Энергия связи С-С – 480 кДж/моль.

Материаловедение. Предположим, что фуллерен врезался в металлическое железо. Опишите процессы, которые будут протекать при ударе и какие продукты могут получиться. В более щадящем эксперименте фуллерен нагрели с металлическим калием. Полученный материал проявил очень интересные свойства. Какие?

Биология. Фуллерен является типичным гидрофобным веществом. Опишите, как он будет вести себя по отношению к следующим биологическим объектам: клеточная мембрана, клеточная стенка, ДНК, липазы. Возможно ли использование фуллерена как нанокапсулы для доставки лекарства? Что будет, если на молекулу фуллерена «нападёт» вирус?

Математика. Рассчитайте число атомов углерода в нанотрубке, чтобы в неё можно было вложить, как горошины в стручок, 10 молекул фуллерена. Диаметр фуллерена считать равным 1 нм. Длину связи С-С в нанотрубке принять равной 1,42А. Диаметр нанотрубки больше диаметра фуллерена на минимально возможную величину. Нанотрубку считать сплошной системой шестиугольных ячеек из атомов углерода, свернутых сторона к стороне в замкнутый цилиндр с открытыми концами.

По **3 балла** за **каждую** «точку зрения»!

Вариант 1. Вариативная часть по контролю общих знаний по биологии

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – покажите, что Вы знаете основы биологии)

0. *Напишите кратко, какую роль играет биология в развитии нанотехнологий и приведите примеры и другие обоснования, подтверждающие Ваше мнение (3 балла).*

1. *Прионы, вызывающие неизлечимые поражения центральной нервной системы, типа бешенства коров и др., являются (1 балл):*

1. особыми вирусами
2. бактериями
3. простейшими паразитами
4. белками
5. эукариотами
6. плазмидами
7. липосомами
8. пористыми неорганическими наночастицами

Отметьте **один** наиболее правильный из предложенных вариантов (и, чтобы это не было случайным угадыванием, поясните Ваш выбор).

2. *К какой из следующих групп организмов относится эвглена зеленая (1 балл):*

1. фотоавтотрофы
2. хемоавтотрофы
3. хемогетеротрофы
4. миксотрофы

Отметьте **один** наиболее правильный из предложенных вариантов (и, чтобы это не было случайным угадыванием, поясните Ваш выбор).

3. *За счет чего образуется металлический блеск хитинового панциря жуков (например, Cetonia aurata) (2 балла)?*

4. Существует такое заболевание как серповидно-клеточная анемия, приводящая к сильным изменениям формы эритроцитов. За счет чего изменяется форма эритроцитов? Как это сказывается на их функциях (3 балла)?

5. Для совершения полезной работы бионанороботы (гипотетически) должны получать энергию. Может ли питание таких роботов в организме осуществляться за счет (а) энергии тепловых движений молекул, (б) АТФ и других макроэргических соединений, (в) поглощения квантов света, (г) ионных градиентов на плазматических мембранах и мембранах органоидов клетки. Для каждого из пунктов: если да, то предложите структуру для питания роботов таким способом и ограничения, накладываемые на роботов в связи с таким типом получения энергии. Как еще можно решить вопрос энергообеспечения нанороботов (сложные задачи, 9 баллов)?

Сложные задания

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – решать их на хорошем уровне, показывающем Ваши знания и эрудицию в биологии. Задания можно решать в **любом** порядке, а также частями, за все верные ответы по теме начисляются баллы)

1. Что представляет собой жгутик клетки про- и эукариотного организмов? Который из них можно уподобить молекулярному мотору и почему (7 баллов)?

2. Расположите в порядке увеличения размера основные «составляющие части» любой выбранной Вами клетки. Баллы определяются количеством перечисленных элементов, правильностью расположения диапазонов их размеров и сопутствующими необходимыми пояснениями (7 баллов).

3. Коллоидные растворы наночастиц серебра планируют широко использовать в медицине. В настоящее время уже выпущено несколько лекарственных препаратов, содержащих коллоидное серебро. Перед клиническим использованием любого лекарства всегда проводят эксперименты *in vitro* и *in vivo*, чтобы оценить возможный токсический эффект препарата, время и пути его выведения из организма.

Представьте, что есть три препарата раствора коллоидного серебра: (1) спрей для орошения полости носа, (2) мазь для наружного применения и (3) раствор для внутривенного введения.

Опишите:

А. Каким образом наночастицы каждого из указанных препаратов будут выводиться из организма?

Б. В каких клетках, тканях и органах может идти накопление наночастиц серебра, которые не были выведены из организма?

В. Предположите, для лечения/профилактики каких заболеваний может быть использован каждый препарат и оцените преимущества, недостатки и безопасность его использования.

(9 баллов)

4. Как Вы считаете, клетки врожденного или приобретенного иммунитета могут поглощать наночастицы серебра или золота, попавшие в организм? Аргументируйте Ваш ответ и опишите способы поглощения наночастиц иммунными клетками (7 баллов).

5. Известно, что плазматическая мембрана живых клеток состоит из бислоя липидов и белков – интеральных, пронизывающих липидный бислой, и периферических – расположенных на внешней или внутренней поверхностях мембраны. Молекулы фосфолипидов, из которых состоит мембрана, могут отличаться по форме: иметь форму перевернутого конуса (большая полярная головка, маленький по площади гидрофобный хвост), цилиндра (полярная головка и гидрофобные хвосты равны по площади), и конуса (маленькая полярная головка, объемный гидрофобный хвост).

Кроме того, под мембраной расположен мембранный кортекс, или цитоскелет, образованный белками, участвующий в поддержании жесткости мембраны и образовании различных выпячиваний и впадин.

Какой состав должны иметь искусственные мембранные системы для формирования плоского бислоя и мембранных везикул с большой кривизной – липосом? В каком случае бислой формироваться не будет? Для изменения формы клетки и для образования пузырьков при экзо и эндоцитозе необходимо изменять кривизну мембраны – делать ее выпуклой или вогнутой. Какие механизмы могут лежать в основе образования участков мембраны с большой кривизной (7 баллов)?

6. Оцените возможности и перспективы использования (предложив работающую конструкцию) солнечных батарей из хлорофилла и/или бактериородопсина, сравнив с обычными солнечными элементами. Какие принципы лежат в основе действия таких элементов (9 баллов)?

7. Почему у растений существует две фотосистемы, а не одна? Баллы начисляются за корректное обоснование ответа и количество перечисленных особенностей и с пособов регуляции эффективности фотосинтеза (7 баллов).

8. Рассмотрите возможность доставки лекарств в организме с помощью спор грибов, спор мха, цветочной пыльцы, вирусов, комплексов из ДНК или РНК, липосом, фуллеренов. Обоснуйте возможности использования этих объектов в наномедицине с учетом строения и функциональных возможностей как «контейнеров» лекарств, возможности «программируемой доставки» к заданным целям, токсичности и биodeградируемости (7 баллов).

9. Что такое биосенсор? Дайте определение нанобиосенсора и приведите примеры возможного использования биосенсоров и нанобиосенсоров (7 баллов).

10. ДНК – очень популярная система для молекулярного конструирования. Имея большую длину и нанометровую толщину, она находит применение в самых разных областях науки. Рассмотрим это на различных примерах.

Цепь ДНК построена на фосфодиэфирных связях. Предположите, как изменится устойчивость ДНК к действию кислот или щелочей при использовании вместо фосфора кремния и серы (соответствующие силикаты и сульфаты). Почему Природа избрала именно фосфор? (2 балла)

Как известно, генетический код сформирован 4 нуклеотидами, которые триплетно кодируют аминокислоты и сигналы синтеза (старт, стоп). Кодировка аминокислот вырождена, однако, это не мешает матушке - Природе. Предположим, что азотистых оснований в ДНК будет только три. Опишите механизмы репликации и трансляции в этом случае, считая, что для кодирования аминокислоты требуется по-прежнему 3 нуклеотида. (3 балла)

Ваша вторая цель – создать долговременную память на основе ДНК, которую предполагается использовать в вычислительной технике, основанной на двоичном коде. Предложите, как её можно описать, назначив смысловые значения байтов в двоичной системе. Предположите схемы с использованием трёх и четырёх разных азотистых оснований ДНК. (4 балла)

Считая размер (диаметр) клетки 10 мкм, а общее количество её генетического кода в 3 Гбаз ($3 \cdot 10^9$ оснований) и учитывая, что генетическая информация хранится в виде ДНК, рассчитайте плотность записи информации (байт/мм²) если для записи используется троичная система (3 символа кодируют 1 байт) или четвертичная системы счисления. При считывании информация конвертируется в двоичную систему. (5 баллов)

Разбор заданий очного тура (и ответы)

Данную задачу пытались решить немногие участники, хотя она является достаточно простой и основана на элементарных химических превращениях.

Юный нанотехнолог Вася решил сделать эффективный универсальный сорбент. Он знал, что “подобное растворяется в подобном” и решил сделать сорбент по принципу костяного угля.

Костей у него не было, но сходя в ресторан, Вася смог раздобыть кучу раковин от устриц. Вася знал, что раковины, как и кости содержат минеральные включения и предполагал, что прокаливанием получит аналог костяного угля.

Вася прокалил раковины без доступа воздуха при 1000°C. Полученный рыхлый материал серо-чёрного цвета действительно проявлял неплохие сорбционные свойства.

Материал, полученный из 1 г раковин связывал и выводил из раствора 1,449 г ионов свинца или 0,261 г железа (+3).

Цинк и алюминий он, правда, удалял плохо. Ёмкость по нафталину составила 15 мг/1 г готового сорбента, что свидетельствовало о его универсальности.

1) Поясните, почему костяной уголь проявляет универсальные сорбционные свойства.

Костяной уголь содержит углерод, который хорошо сорбирует неполярные соединения (например, углеводороды) и различные формы фосфатов кальция, которые хорошо связываются с полярными (например, ионы металлов, карбоновые кислоты)

Точно такое решение не привёл никто, но все похожие описания костяного угля оценивались.

2) Объясните результаты

Главный подвох в этой задаче основан на элементарных знаниях о составе костей животных и раковин моллюсков. Кости состоят из гидроксиапатита или его производных (например, часть гидроксидов может замещаться на карбонат-ионы или фторид-ионы). Раковины – это известняк, карбонат кальция. Разумеется, оба материала содержат белки, углеводы и другие органические вещества. При прокаливании гидроксиапатита он теряет воду и превращается в не содержащие водорода фосфаты кальция. Органические вещества образуют мелкопористый уголь.

Карбонат кальция при прокаливании даёт углекислоту и известь.

При внесении порошка в раствор оксид кальция гидратировался и превращался в гидроксид.

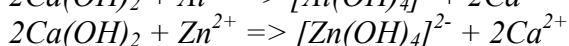
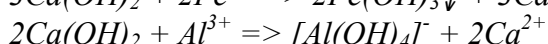
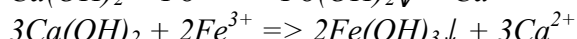
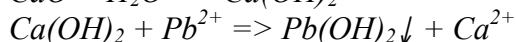
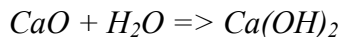
Свинец и железо связывались и осаждались оксидом кальция в форме соответствующих гидроксидов. По этой же причине плохо осаждались цинк и алюминий, так как их гидроксокомплексы растворимы в воде.

Нафталин связывался за счёт сорбции на угле, который получился при разложении белковой части раковины.

3) Напишите уравнения протекающих реакций

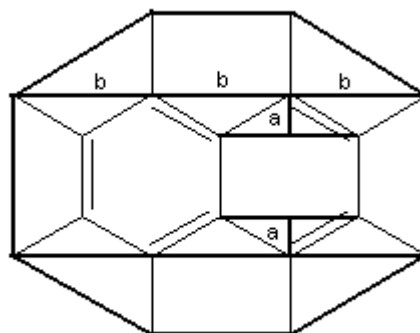
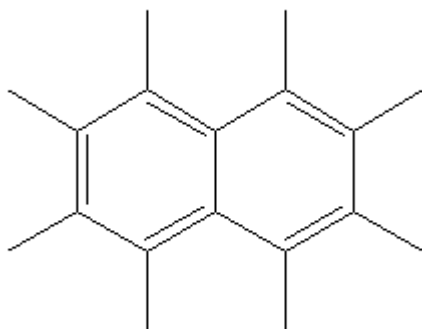


Белок => активированный уголь + вода + азот. Более подробные продукты написать сложно, но основным является активированный уголь.



4) Считая длины всех связей в молекуле нафталина равными 1 А и учитывая, что нафталин образует плоский монослой на поверхности сорбента, оцените удельную площадь сорбента.

Необходимо составить чертёж и рассчитать площадь молекулы нафталина:



Площадь молекулы представляется как сумма прямоугольника и двух трапеций. Отрезок $a = 0,5 \text{ \AA}$ Отрезок $b = 1,73 \text{ \AA}$ (оба вычисляются по правилам расчёта треугольников)

Прямоугольник имеет стороны в 2 \AA и $5,2 \text{ \AA}$. Основания трапеции $5,2 \text{ \AA}$ и $1,73 \text{ \AA}$. Высота трапеции равна 1 \AA . $17,33 (\text{ \AA}^2) = 0,1733 \text{ нм}^2$.

Молярная масса равна 128.

Количество = $1,17 \cdot 10^{-4}$ моль

Количество молекул = $7,055 \cdot 10^{19}$ (штук)

Суммарная площадь = $1,22 \cdot 10^{19} \text{ нм}^2 = 12,23 \text{ м}^2/\text{г}$

Такого решения приведено не было, но были близкие результаты, в которых, например, не учитывался водород. Строго говоря, в данном случае не учитывается

плотность упаковки молекул нафталина, но её расчёт сильно увеличит время, необходимое для решения задачи.

5) Вася действительно получил уникальный материал?

Нет, того же эффекта можно добиться, просто смешав активированный уголь, выполняющий роль сорбента и известь, являющуюся каустическим осадителем.

Наиболее частые ответы: Да и Нет. К сожалению, участники пренебрегали пояснениями и за такую лаконичность начислялись небольшие баллы.

Задача оказалась достаточно сложной и запутанной. Большинство участников, к сожалению, не смогли её решить. Разберём её по пунктам.

Как известно, генетический код сформирован 4 нуклеотидами, которые триплетно кодируют аминокислоты и сигналы синтеза (старт, стоп). Кодировка аминокислот вырождена, однако, это не мешает Природе.

Предположим, что азотистых оснований в ДНК будет только три. Опишите механизмы репликации и трансляции в этом случае, считая, что для кодирования аминокислоты требуется по-прежнему 3 нуклеотида.

Биологический механизм репликации не зависит от типа и числа оснований. Для работы полимеразы необходима матричная цепь, нуклеотид трифосфаты, ионы магния и затравка. Главная проблема в том, что для образования дуплекса ДНК либо одно из оснований должно быть комплементарно 2 другим (что приведёт к огромному числу мутаций) либо должны быть дополнительные основания для комплементарности (но тогда их будет не 3), либо одно основание должно быть комплементарно само себе. При любом варианте устойчивость системы снижается.

При трансляции мы должны обратиться к триплетной схеме кодирования аминокислот. Сейчас используются тройные кодоны из 4 разных азотистых оснований. Этого достаточно для кодирования 64 комбинаций (4^3). В построении белков используется 22 основных аминокислоты и ряд сигналов трансляции.

3 основания в триплетной схеме кодирования дают 27 комбинаций (3^3), чего достаточно для кодировки 22 аминокислот и сигналов синтеза. Принципиально ничего может и не измениться, но схожесть организмов (использование одинаковых кодонов для аминокислот) возрастёт.

Наиболее частое решение – указание на повышение частоты мутаций. Наиболее редкое – правильное объяснение трансляции белка. Хотя один участник даже изобразил в кольцевом виде схему триплетного перекодирования аминокислот для 3 оснований.

Ваша вторая цель – создать долговременную память на основе ДНК, которую предполагается использовать в вычислительной технике, основанной на двоичном коде. Предложите, как её можно описать, назначив смысловые значения байтов в двоичной системе. Предположите схемы с использованием трёх и четырёх разных азотистых оснований ДНК.

Этот пункт оказался наиболее сложным. Для решения необходимо знать основные принципы кодирования информации в компьютере и различные системы счисления. В задаче могло быть много решений и рассматривались любые непротиворечивые.

Примеры решений:

Двоичная система – 3 основания А Г Т.

$A = 1$

$T = 0$

Г = разделитель байтов Пример: Г АТТААТАТ Г ТТАТАТТА Г

Двоичная система – 3 основания А Г Т.

$A = 1$

$T = 0$

Г = 0 Пример: АТТГАТГТ ТГАТАГТА

Двоичная система – 4 основания

$2^8 = 256$

$4^4 = 256$. Значит для кодировки 256 символов двоичного восьмибитного кода достаточно 4 бит. Необходима таблица перекодировки от комбинаций 4 оснований в двоичную систему счисления. (не приводится ввиду больших размеров)

Двоичная система – 4 основания

$A, T = 1$

$Г, Ц = 0$

Тогда мы получим классическую двоичную систему. От обычной она будет отличаться повышенной стабильностью.

Возможны и другие варианты решения.

Встречались все типы описанных кодировок. Была также предложена кодировка с использованием сразу комплементарного дуплекса для обозначения бита. Были предложены решения, доказывающие невозможность использования 3 бит для 8-битной системы компьютерной памяти. Они не считались правильными, так как, хотя они и верно описывали математику, они относились к вопросам не входящим в условие задачи.

Считая размер (диаметр) клетки 10 мкм, а общее количество её генетического кода в 3 Гбаз ($3 \cdot 10^9$ оснований) и учитывая, что генетическая информация хранится в виде ДНК рассчитайте плотность записи информации (байт/мм²) если для записи используется троичная или четвертичная системы кодировки (см выше). При считывании информация конвертируется в двоичную систему.

Для решения этого пункта обязательно необходимо было решить предыдущий. На основании сформированной системы перекодировки выполняется расчёт плотности записи. Важно также учесть тот факт, что ДНК образует дуплексы, что снижает плотность записи информации в 2 раза.

Пример решения

В системе 3 оснований 9 символов кодируют 1 байт. (Вариант А = 1, Т = 0, Г = разделитель байтов) Следовательно, $3 \cdot 10^9$ оснований кодируют $3,33 \cdot 10^8$ байт. Учитывая то, что ДНК образует дуплексы получаем $1,67 \cdot 10^8$ байт.

В системе 4 оснований – 4 символа кодируют 1 байт. (Вариант с таблицей перекодировки) Следовательно, $3 \cdot 10^9$ оснований кодируют $7,5 \cdot 10^8$ байт. Учитывая то, что ДНК образует дуплексы получаем $3,75 \cdot 10^8$ байт.

Площадь занимаемая одной клеткой равна $7,85 \cdot 10^{-11}$ м².

Количество клеток на эту площадь – 12732 (меньше, если учитывать плотность упаковки клеток на поверхности по типу квадратной и гексагональной упаковки. В решениях участников этого, к сожалению, не встретилось)

Плотность записи $4,77 \cdot 10^{12}$ байт/мм² для 4 оснований или $2,12 \cdot 10^{12}$ байт/мм² для 3 оснований.

Цепь ДНК построена на фосфодиэфирных связях. Предположите, как изменится устойчивость ДНК к действию кислот или щелочей при использовании вместо фосфора кремния и серы (соответствующие силикаты и сульфаты). Почему Природа избрала именно фосфор?

Наиболее простой пункт задачи, для решения большей части которого необходимы только знания школьного курса химии. Все знают по книгам, а некоторые и по опыту, что при растворении серной кислоты, а тем более олеума в воде выделяется большое количество теплоты. В случае олеума это связано с выделением большого количества энергии при распаде пиросерной кислоты, его составляющей. В противоположность этому при распаде полисиликатов теплота поглощается. Значит, полисульфаты содержат слишком много энергии и чересчур реакционноспособны, силикаты – не реакционноспособны. Только фосфор способен образовывать в воде устойчивые макроэргические соединения.

Синтезированные полимерные сложные эфиры силикатов будут родственны силиконовому маслу и слишком стабильны, а сульфаты родственны диметилсульфату и слишком лабильны. Цепочку силикатов будет сравнительно легко синтезировать, но очень тяжело расщепить. Цепочка сульфатов будет слишком неустойчива и непригодна для длительного хранения информации.

Наиболее часто встречающаяся ошибка – сопоставление силы кислоты и устойчивости её соединений. Многие участники писали, что серная кислота, как более сильная, образует более прочные соединения, а кремниевая кислота будет выпадать в осадок.

У многих людей понятие нанотехнологии сейчас ассоциируется с фуллереном: большой ажурной конструкцией из атомов углерода. Её размеры указывают на изучаемую область, а изящная упорядоченность кажется искусственным творением. Рассмотрим эту молекулу с разных точек зрения.

Химия.

Предположим, у нас есть полностью гидрированный фуллерен C₆₀H₆₀.

Опишите его химические свойства по отношению к следующим реагентам: вода, сера при нагревании до 300 градусов, концентрированная соляная кислота, металлический натрий при комнатной температуре. К какому классу органических веществ Вы бы его отнесли?

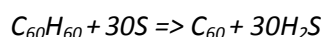
Напишите уравнения реакций.

Для решения этого пункта в условии заложена небольшая подсказка. Сначала необходимо было определить класс органических веществ, к которому относится данная молекула.

Полностью гидрированный фуллерен содержит атомы углерода в sp^3 -гибридизации, следовательно, он должен относиться к классу алканов или циклоалканов. Ещё точнее – он относится к насыщенным, полициклическим каркасным углеводородам. Соответственно, его свойства должны быть похожими на свойства алканов.

Вода, соляная кислота и натрий на него не действуют.

Сера вызовет окисление до фуллерена, так как при этом образуется структура с большой энергией сопряжения и процесс весьма выгоден.



Многих участников сбивала формула C_nH_n , по которой они относили это вещество к классу алкинов или аренов.

Физика.

Рассчитайте, с какой скоростью должен лететь фуллерен, чтобы при абсолютно упругом ударе рассыпаться на атомы. Сопротивление среды считать равным 0. Энергия связи С-С – 480 кДж/моль.

Наиболее сложным моментом в решении этого пункта задачи было определение количества связей С-С.

Фуллерен содержит 60 атомов углерода, связанных между собой 90 связями. Суммарная энергия молекулы равна 43200 кДж/моль. Далее есть два варианта подсчёта. Первый – соотносим энергию на одну молекулу фуллерена и считаем параметры для неё. Вторым – считаем все параметры на 1 моль фуллерена. Молярная масса молекулы фуллерена - 0,72 кг. Рассчитаем скорость через кинетическую энергию по формуле $E = mv^2/2$.

Скорость получается равной 10954,5 м/с.

Практически все участники правильно связали кинетическую энергию и энергию связей в молекуле. Подавляющее большинство правильно написали формулу подсчёта кинетической энергии. К сожалению, правильный расчёт количества связей встречался редко. Наиболее распространённые ошибки – 1 связь, 2 связи, 60 связей.

Материаловедение

Предположим, что фуллерен врезался на скорости рассчитанной в “физике” в металлическое железо. Опишите процессы, которые будут протекать при ударе и какие продукты могут получиться. В более щадящем эксперименте фуллерен нагрели с металлическим калием. Полученный материал проявил очень интересные свойства. Какие?

При ударе молекулы фуллерена в железо будут происходить общий нагрев, радиационно-химические превращения металла, разложение фуллерена, реакция атомарного углерода с железом.

Радиационно-химические превращения приведут к полному разрушению кристаллической решётки металла на глубину несколько десятков мкм. Металл перейдёт в состояние стекла, которое будет зафиксировано сверхбыстрым отводом тепла основным массивом металла. При ударе фуллерен распадётся на атомы, которые проникнут в разупорядоченный верхний слой металла и, скорее всего, создадут твёрдый раствор углерода в железе. Ему нельзя будет приписать структуру мартенсита или аустенита, так как металл разупорядочен. Возможно, но маловероятно, образование цементита. Итогом облучения должна быть плёнка очень высокой твёрдости на поверхности железа.

При нагревании с калием образуются фуллериды. Это устойчивые к самопроизвольному распаду солеподобные (по типу связей) вещества. Известно, что они становятся сверхпроводниками при глубоком охлаждении.

Наиболее частым ответом на этот вопрос было упоминание сверхпроводящих свойств фуллеридов. Вторым по частоте было упоминание карбидов железа. Некоторые написали реакции образования фуллеридов и карбидов. Наиболее частая ошибка – образование соединений внедрения атомов в полость фуллерена. Такие ответы были заведомо неправильными так как предполагалось, что энергия, с которой фуллерен врезается в металл, по меньшей мере равна суммарной энергии его связей.

Биология

Фуллерен является типичным гидрофобным веществом.

Опишите, как он будет вести себя по отношению к следующим биологическим объектам: клеточная мембрана, клеточная стенка, ДНК, липазы. Возможно ли использование фуллерена как нанокапсулы для доставки лекарства? Что будет, если на молекулу фуллерена нападёт вирус?

При ответе на этот вопрос необходимо было учитывать гидрофильную или гидрофобную природу описанных клеточных структур. Клеточная мембрана и липазы гидрофобны, клеточная стенка гидрофильна. ДНК в общем-то гидрофильна, но фуллерен способен внедряться между основаниями (интеркалировать), за счёт гидрофобной и ароматической структуры самих азотистых оснований.

Правильный ответ:

Фуллерен должен легко встраиваться в клеточную мембрану и тем самым нарушать её структуру. Мембрана – липидный бислой. Фуллерену выгодно находиться в гидрофобном окружении липидов.

Клеточная стенка состоит из полисахаридов. Это гидрофильные молекулы и фуллерен они будут связывать слабо.

ДНК содержит много ароматических фрагментов. По этой причине фуллерен в принципе может проявлять свойства мутагена инеркаляционного типа, то есть внедряться в нить ДНК.

Липазы – это ферменты. Их реакционный центр должен быть гидрофобным для обеспечения связывания с гидрофобной молекулой жира. Это позволяет предположить, что они должны связываться с гидрофобным фуллереном и инактивироваться.

Наиболее распространённые ответы: фуллерен будет проникать сквозь мембраны (верно, но описывает не тот процесс, про который спрашивается в задаче), липаза расщепит фуллерен (неверно).

Использование фуллерена для транспорта лекарства невозможно. Он не сможет высвободить заключённое в нём вещество, так как молекула очень прочная.

Иначе говоря, в организме нет системы, способной селективно расщепить фуллерен. Значит, заключённое в нём лекарство не сможет его покинуть. Это не считая проблем адресной доставки и прочего.

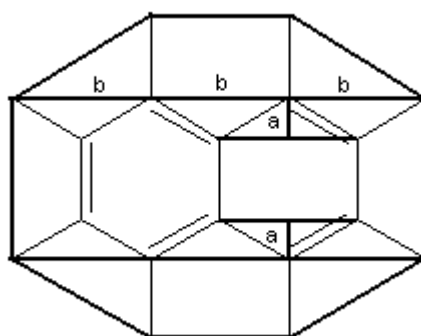
При нападении вируса на фуллерен вирус, скорее всего, “погибнет”. Если фуллерен заблокирует его рецепторы (например, за счёт неспецифического гидрофобного взаимодействия), то вирус не сможет атаковать клетку. Какого-либо механизма, позволяющего вирусу пробить стенку фуллерена, не существует. Если же фуллерен не свяжется с вирусом, то никакого процесса не произойдёт.

Наиболее частые ошибки – вирус впрыснет свою ДНК внутрь фуллерена, вирус поглотит фуллерен, вирус сам залезет в фуллерен.

Математика

Рассчитайте число атомов углерода в нанотрубке, чтобы в неё можно было вложить как горошины в стручок 10 молекул фуллерена. Диаметр фуллерена считать равным 1 нм. Длину связи С-С в нанотрубке принять равной 1,42А. Диаметр нанотрубки больше диаметра фуллерена на минимально возможную величину. Нанотрубку считать сплошной системой шестиугольных ячеек из атомов углерода, свернутых сторона к стороне в замкнутый цилиндр с открытыми концами.

Длина нанотрубки равна 10 нм. Диаметр – чуть больше 1 нм. Для расчёта составим чертёж:

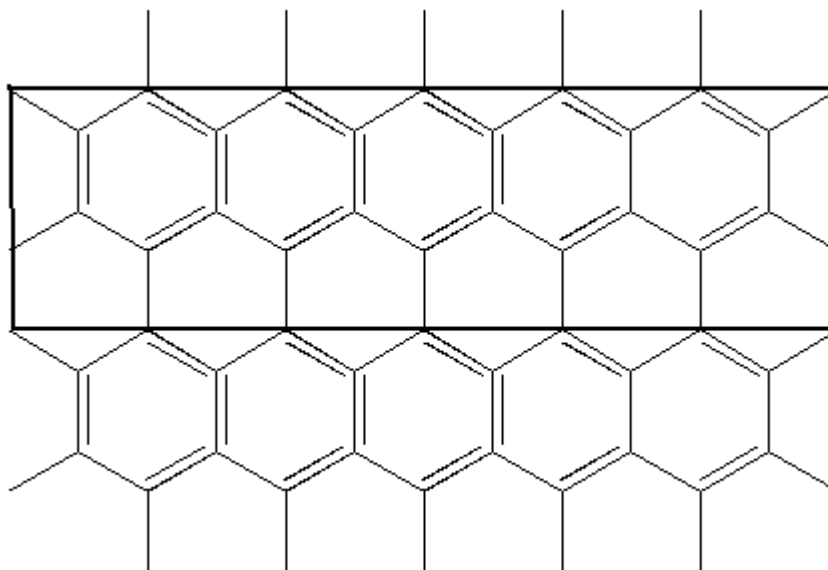


Одно кольцо имеет линейные размеры равные отрезку b . Он в свою очередь равен длине связи умноженной на корень из 3 и равен $2,46 \text{ \AA}$

При диаметре 1 нм в систему входит 12,77 колец. Округляем до 13 колец. Диаметр равен 1,018 нм. Число атомов углерода - 52

Шаг вдоль оси нанотрубки равен сумме длин связей и двух отрезков равных a . Отрезок a равен половине длины связи C-C. Два отрезка равны связи целиком. Одно кольцо по оси равно 0,284 нм.

Составим чертёж:



Каждая лента колец даёт длину в 3 C-C связи в случае, если она “закрыта” другой лентой или 2 C-C связи, если она не закрыта. Рассчитаем, сколько длин связей перекроют длину в 10 нм. Требуется 70,42 связи C-C. Округляем до 71 (так как фуллерены не должны выступать) В комбинации это получается 23 “ленты” с 3 C-C связями и 1 “лента” с двумя. Итого – суммарно 24 кольца, каждое из которых состоит из 52 атомов углерода. Общее количество – 1248 атомов углерода.

Наиболее часто решение шло через расчёт площади цилиндра, в который можно развернуть данную нанотрубку. Если не было математических ошибок, то ответ получался в пределах 1190 – 1270 (в зависимости от условий округления). Все ответы, основанные на этом принципе и выполненные без ошибок, засчитывались как правильные.